This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

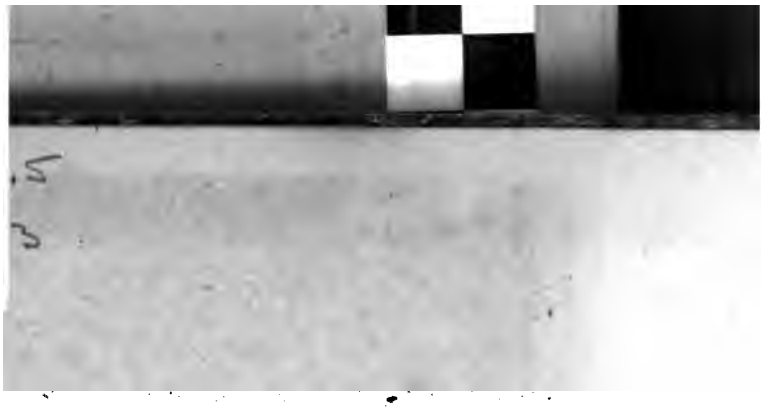
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



613

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXI.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ELFTER BAND.

NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1867.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

111576

Inhalt

des Bandes CXXXI der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die Interferenzfarben der strahlenden Wärme; von H. Knoblauch 1

II. Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung; von A. Töpler 33

1. Verbesserter Beobachtungsapparat S. 34. — 2. Versuche über die Empfindlichkeit der Beobachtungsmethode S. 51.

III. Beiträge zur chemischen Statik; von L. Pfaundler 55

IV. Ueber das Verhalten des Rhodankaliums gegen die Salze des Quecksilbers; von J. Philipp 86

V. Theorie der Abendröthe und verwandten Erscheinungen; von E. Lommel 105

VI. Bestimmung der Brechungsexponenten und specifischen Gewichte einiger flüssigen Haloïdverbindungen; von A. Haagen 117

VII. Ueber Tropfen und Blasen; von F. Guthrie 128

Seite

VIII. Notiz über das krystallisirte Kaliumhydrat; von E. Schöne . 147

IX. Ueber elektrische Einbiegungen; von P. Riefs 149

X. Ueber die Fortführung von Materie durch den elektrischen Strom; von G. Quincke 150

XI. Ueber den Einschluss von Wasserstoffgas in Meteoreisen; von Th. Graham 151

XII. Ueber die Richtung der Schwingungen im polarisirten Licht; von Mascart 153

XIII. Neue Beobachtungen über die Spectra der Fixsterne; von Secchi 156

XIV. Phosphorescenzlicht; von Kindt 160

(*Geschlossen am* 21. *Juni* 1867.)

Zweites Stück.

I. Ueber die Temperatur der Flammen des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs; von R. Bunsen 161

II. Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung; von A. Töpler (Fortsetzung) 180

3. Die vom elektrischen Funken in Luft erzeugte Welle S. 180.

III. Ueber Doppel-Influenz und die Theorie der Elektrophormaschinen; von P. Riefs 215

IV. Ein Beitrag zur Elektrodynamik; von B. Riemann 237

V. Ueber die Identität der Schwingungen des Lichts mit den elektrischen Strömen; von L. Lorenz 243

VI. Ueber die phosphorigsauren Salze; von C. Rammelsberg . 263

Seite

VII. Ueber die mechanische Energie der chemischen Verbindungen; von H. W. Schröder van der Kolk 277

VIII. Ueber die mikroskopische Zusammensetzung der Phonolithe; von F. Zirkel 298

(*Geschlossen am* 15. *März* 1867.)

Drittes Stück.

Ueber das Vermögen des galvanischen Stroms, das Volumen fester Körper unabhängig von der entwickelten Wärme zu verändern; von E. Edlund 337

II. Ueber die phosphorigsauren Salze; von C. Rammelsberg (Schluſs) 359

III. Ueber die Verbindungen des Schwefels mit den Alkalien; von E. Schöne 380

IV. Ueber die mechanische Energie der mechanischen Verbindungen; von H. W. Schröder van der Kolk (Schluſs) 408

V. Ueber die Dissociationstheorie; von Demselben 425

VI. Ueber eine eigenthümliche Art, Klangpulse zu erzeugen und zu zählen; von F. Melde 435

VII. Ueber die Verbindungen des Platin- und des Goldchlorids; von Rud. Weber 441

VIII. Ueber die Fortpflanzung der Elektricität in elastischen Flüssigkeiten, besonders über die Schichtung des elektrischen Lichts bei dieser Fortpflanzung; von A. de la Rive 446

IX. Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholz; von F. Goppelsröder 464

Seite

X. Ueber die Brechung des Lichts und das Minimum der prismatischen Ablenkung; von K. L. Bauer 472

XI. Beitrag zur mechanischen Theorie des elektrischen Stroms; von H. Gerlach 480

XII. Untersuchung über die absorbirende Wirkung, welche gewisse flüchtige Flüssigkeiten und deren Dämpfe auf die Wärme einer Lampe mit Glasschornstein ausüben; von P. Desains 491

XIII. Merkwürdiger Blitzschlag; von Hoh 494

XIV. Reaction zweier Influenzmaschinen auf einander 495

(*Geschlossen am* 7. *August* 1867.)

Viertes Stück.

I. Die Theorie der Newton'schen Farbenringe; von A. Wangerin 497

II. Ueber das Tetra-Mercur-Ammoniumoxyd und seine Verbindungen; von W. Weyl 524

III. Ueber Calcescenz und Fluorescenz; von C. K. Akin 554

IV. Erwiderung auf eine Notiz des Hrn. Emsmann; von Demselben 561

V. Ueber die Gränzen der Farben im Spectrum; von J. B. Listing 564

VI. Ueber die Fortpflanzung der Elektricität in elastischen Flüssigkeiten, besonders über die Schichtung des Lichts bei dieser Fortpflanzung; von A. de la Rive (Schluſs) 577

VII. Untersuchung über den galvanischen Lichtbogen; von E. Edlund 586

VIII. Neue Theorie der elektrischen Erscheinungen; von W. Hankel (Zweiter Artikel) 607

IX. Ueber die thermo-elektrischen Eigenschaften des Bergkrystalls; von Demselben 621

Seite

X. Elektroskopische Notizen; von J. C. Poggendorff 631

XI. Ueber eine neue elektrische Bewegungs-Erscheinung; von Demselben 635

XII. Ueber Winkelmessen, Nivelliren und Distanzmessen mit der Mikrometerschraube; von C. Bohn 644

XIII. Optische Notizen; von H. W. Dove 651

1. Ueber die Vereinigung prismatischer Farben zu Weiß. — 2. Ueber subjective Farben durch elektrische Beleuchtung.

XIV. Ueber die elektrische Rotation; von J. C. Poggendorff . . 655

XV. Ueber den Magnetismus und Diamagnetismus der Gase; von J. Chautard 656

XVI. Ueber die Natur der Gase des Vulcans auf Santorin; von Janssen 657

XVII. Zur Geschichte der Fluorescenz; von T. Hoh 658

XVIII. Ueber die Identität des Körpers in der Atmosphäre, welcher Jodkalium zersetzt, mit dem Ozon; von Th. Andrews . . . 659

(*Geschlossen am* 12. *October* 1867.)

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. — Töpler, Fig. 1, S. 35 u. 89; Fig. 2, S. 43; Fig. 3, S. 44; Fig. 4, S. 47; Fig. 5, S. 48; Fig. 6, S. 49; Fig. 7, S. 52; Fig. 8, S. 53; Fig. 9, S. 183; Fig. 10, S. 191.

Taf. II. — Töpler, Fig. 1, S. 54; Fig. 2 u. 3, S. 186 u. 187; Fig. 4 u. 5, S. 190; Fig. 6 u. 7, S. 193; Fig. 8, S. 195.

Taf. III. — Bunsen, Fig. 1, S. 164 u. 167; Fig. 2, 3 u. 4, S. 167; Fig. 5, S. 174. — Edlund, Fig. 6 u. 7, S. 340. — Melde, Fig. 8, S. 435; Fig. 9, 10, 11 u. 12, S. 436; Fig. 13, S. 438; Fig. 14, S. 439.

Taf. IV. — Wangerin, Fig. 1, S. 498; Fig. 2, S. 499; Fig. 3, S. 508; Fig. 4, S. 514; Fig. 5, S. 519.

Taf. V. — Listing, Fig. 1, S. 567 u. 577; Fig. 2 u. 3 S. 577.

1867. ANNALEN No. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXI.

I. *Ueber die Interferenzfarben der strahlenden Wärme; von H. Knoblauch.*

(Vorgetragen in der physikalisch-astronomischen Section der Naturforscher-Versammlung zu Hannover am 23. September 1865 und in der naturforschenden Gesellschaft zu Halle am 27. October 1866.)

Meine erste, im Jahre 1846 vorgenommene Untersuchung der Wärmeinterferenz hatte den *Gang der Strahlen* in den Gesetzen der als Beugung bezeichneten Ausbreitung festgestellt [1]), eine zweite 1859 die *Intensitätsverhältnisse* interferirender Strahlen in allen, dem Princip nach verschiedenen Fällen ermittelt [2]). Beide hatten sich mit der *Gesammtheit* der von der Sonne gelieferten Strahlen beschäftigt. Es war die Aufgabe der vorliegenden, in den beiden letztverflossenen Jahren ausgeführten, Beobachtungen, die *wechselseitige Einwirkung* kennen zu lernen, *welche die gesonderten, in ihren Eigenschaften sich unterscheidenden Wärmestrahlen auf einander ausüben*; eine Aufgabe, welche noch von keinem anderen Physiker behandelt worden ist.

I. Wegen der, im Vergleich mit anderen Fällen gröfseren Intensität der Wirkung bot das beste Mittel hierzu diejenige Interferenz dar, welche die beiden, in doppelt brechenden Körpern auftretenden Strahlengruppen [3]) unter bekannten Verhältnissen bilden. Wie bei vorläufigen Ver-

1) Die Fortschritte der Physik i. J. 1846, dargestellt von d. physikalisch. Gesellsch. zu Berlin, S. 311. — Monatsberichte der Berlin. Akademie der Wissensch. 1847 October, S. 391. — Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 9.

2) Monatsber. der Berlin. Akademie, 1859 August, S. 565. — Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 610. — Amtlicher Bericht über die 35ste Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Königsberg i. Pr., 1860 September, S. 112.

3) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 1, 177.

suchen i. J. 1859 [1]) schaltete ich zunächst ein dünnes *Gypsblatt* zwischen zwei grofse Nicol'sche Prismen von 42^{mm} Durchmesser, bei 85^{mm} Länge ein und untersuchte das Verhalten der durch ein solches System hindurchgegangenen Sonnenwärme bei parallelen und gekreuzten Hauptschnitten dieser Prismen.

Bewirkt der Gangunterschied der, aus der Doppelbrechung hervorgegangenen, den Gyps mit ungleicher Geschwindigkeit durchdringenden Strahlengruppen eine Unterstützung gewisser, ein Aufheben anderer, in diesen enthaltener elementarer Strahlen, so mufs das Verhältnifs dieser letzteren unter sich geändert werden und zwar in ungleicher Weise bei verschiedener Einstellung der polarisirenden Vorrichtungen.

Eine derartige Aenderung in der Zusammensetzung einer Strahlengruppe prüft aber am feinsten die Durchstrahlung durch diathermane Körper, wie farbige Glasplatten oder dergleichen. Es fragt sich demnach, ob die aus den Nicols und dem eingeschalteten Gyps austretenden Wärmestrahlen in demselben oder in anderem Grade die nämlichen diathermanen Platten durchdringen, wie die noch nicht in die Krystalle eingetretenen, direct vom Heliostaten kommenden Sonnenstrahlen. Erwägt man aber, dafs Kalkspath und Gyps, ganz abgesehen von jeder Interferenz-Erscheinung, durch die blofse Beschaffenheit ihrer Masse, eine ungleiche *Absorption* auf verschiedenartige Wärmestrahlen ausüben [2]), so kommt es zunächst darauf an zu ermitteln, ob bei den hier vorliegenden Sonnenstrahlen und den hier angewandten farbigen Gläsern eine solche auswählende Absorption in

1) Monatsber. der Berlin. Akademie, 1859 August, S. 568. — Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 614. — Amtlich. Ber. über die Naturforscher-Versammlung in Königsberg, 1860 September, S. 113.

2) Melloni 1834. *Annal. de chim. et phys. T. LV, p.* 347, 383. — Pogg. Annal. Bd. XXXV, S. 393 ff., 541. — *La Thermochrôse. Naples* 1850, *p.* 164, 227.
H. Knoblauch. *De calore radiante disquisitiones experimentis quibusdam novis illustratae. Berolini* 1846, *p.* 12, 18, 61 *sqq.*, 97 *sqq.* — Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 217, 225; LXXI, 12 ff., 62 ff.; CIX, 597 ff.

jenen Substanzen an sich schon Durchstrahlungsverschiedenheiten herbeiführt. Dieser vorgängigen Prüfung wurden die Nicols wie der Gyps in verschiedener Dicke einzeln, sodann zusammen, aber in einer Anordnung, bei der Interferenzerscheinungen sich nicht geltend machen konnten (indem der Gyps nicht zwischen, sondern vor oder hinter den Kalkspathen aufgestellt wurde) unterzogen. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse. Sie bezeichnet die auf die Vorderfläche der Gläser auffallende Wärme mit 100 und bezieht auf diese die, durch die Gläser hindurch, auf der Rückseite derselben austretende, durch einen Thermomultiplicator in der üblichen Weise [1]) gemessene Wärmemenge.

Diathermane Körper.	Verhältnifs der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht,			
	vor dem Durchgange.	nach dem Durchgange durch		
		die Nicols.	Gyps.	Nicols und Gyps.
rothes Glas.	100 : 30,0	30,0	30,0	30,0
gelbes Glas.	100 : 45,0	45,0	45,0	45,0
blaues Glas.	100 : 24,5	24,5	24,5	24,5

Diese Werthe zeigen, dafs die Sonnenstrahlen in ganz denselben Verhältnissen durch ein dunkelrothes, ein gelbes (genauer orangefarbenes) oder blaues Glas hindurchgehen, sie mögen zuvor der Absorption der Nicol'schen Prismen und des Gypses ausgesetzt gewesen seyn oder nicht. Die auswählende Absorption dieser Krystalle erstreckt sich also nicht auf diejenigen Strahlen, welche die Gläser zu durchdringen fähig sind und somit erscheinen die folgenden, *die Interferenz am Gyps untersuchenden Beobachtungen von dem Einflufs der Absorption desselben, welches auch seine Dicke seyn möge, als unabhängig.*

Wurde nun, um die *Interferenz* hervorzurufen, das Gypsblatt zwischen die beiden Nicols und zwar so eingesetzt, dafs das Maximum der betreffenden Wirkung zu erwarten stand, so ergab sich durch das rothe Glas zwar

1) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 170; XCIII, 165, 166; CI, 186.

wiederum eine Durchstrahlung von 30, durch das gelbe Glas von 45 Proc., die Hauptschnitte der Nicols mochten unter einem Winkel von 0° oder von 90° gegen einander gerichtet seyn, beim blauen Glase aber gingen in jenem Falle 18,6; in diesem 29,6 von 100 hindurch. Mithin war die ganze Strahlengruppe das eine Mal ärmer, das andre Mal reicher an solchen Wärmestrahlen geworden, welche das blaue Glas durchdringen, als sie vor dem Eintritt in die Krystalle gewesen, da 21,5 Proc. dasselbe durchstrahlten. Dieses eine Ergebniſs schon würde genügen, *die Einwirkung gesonderter Wärmestrahlen auf einander* darzuthun und der Zugrundelegung der Undulationstheorie in der Wärmelehre eine neue Stütze zu verleihen. Bestätigt wurde dieselbe, als bei *anderer Gypsdicke* das rothe Gas die den parallelen Nicols zugehörigen Wärmestrahlen in dem Verhältniſs 33,5, die bei gekreuzten Nicols auftretende in dem von 26,5 Proc. hindurchliefs, während die anderen beiden Gläser jetzt eine constante Durchstrahlung (das gelbe von 45, das blaue von 24,5 Proc.) vor und nach der Interferenz darboten. Die nachstehende Tafel stellt diese Resultate mit den für noch andere Gypsdicken erhaltenen zusammen.

Diathermane Körper.	Verhältniſs der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines *Gypsblatts* zwischen den Nicols, deren Hauptschnitte unter									
	I.		II.		III.		IV.		V.	
	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.
rothes Glas.	100 : 30,0	30,0	33,5	26,5	32,5	27,5	30,0	30,0	20,0	40,0
gelbes Glas.	100 : 45,0	45,0	45,0	45,0	50,0	40,0	45,0	45,0	30,5	59,5
blaues Glas.	100 : 18,6	29,6	24,5	24,5	19,5	29,5	37,5	11,3	18,5	30,5

Wenn man sich erinnert, daſs eine Gruppe sichtbarer Strahlen unter den vorliegenden Umständen vor dem Eintritt in die Krystalle farblos, nach dem Austritt aus ihnen farbig erscheint und diese Farbigkeit, neben dem subjectiven Eindruck, objectiv dadurch nachweisbar wäre, daſs die Gesammtheit der Strahlen vor und nach jenem Vorgange farbige Platten in ungleichem Verhältniſs durchdringt, so er-

kennt man in dem ganz analogen Verhalten der Wärmestrahlen *auch bei diesen Interferenzerscheinungen* die Eigenthümlichkeit, welche man mit dem Namen der »*Wärmefarbe*«[1]) bezeichnet hat.

Geht man auf diese bei den verschiedenen Nicolstellungen näher ein, so lehren die mitgetheilten Zahlen, wie jedesmal, wenn bei parallelen Hauptschnitten der Nicols die Durchstrahlung durch die diathermane Substanz verbessert, sie bei gekreuzten Hauptschnitten verschlechtert wird, und umgekehrt. Die letzte Uebersicht zeigt dies im Vergleich mit der ersten (die ursprüngliche Durchstrahlung darstellenden) so auffällig, dafs es unnöthig erscheint, Beispiele hervorzuheben. *Die bei den extremen Stellungen der polarisirenden Vorrichtungen auftretenden Wärmefarben sind demnach als complementar zu bezeichnen.*

Um die in dem Gangunterschiede der Strahlen liegende Bedingung der Interferenz systematisch zu ändern, legte ich der Reihe nach eine von Hrn. Darker in Lambeth (London) gelieferte Anzahl von Gypsblättchen derart zusammen, dafs jener Unterschied regelmäfsig um $\frac{1}{4}$ Wellenlänge der mittleren Strahlen des Sonnenspectrums von $\frac{1}{4}$ an bis $\frac{10}{4}$ zunahm. Gleichzeitig wurde die, bei einem Winkel von 45° der Hauptschnitte der Nicol'schen Prismen austretende Wärme der Prüfung durch die nämlichen farbigen Gläser unterworfen. Die Beobachtungen sind in dem Folgenden für die unter 0° und unter 90° gestellten Hauptschnitte der Nicols mitgetheilt. Die *bei allen Gangunterschieden als identisch sich darstellende Durchstrahlung für die Mittelstellung jener auf* 45° ist denselben ein für alle Mal vorangestellt worden.

1) Bisher waren an der strahlenden Wärme nur *Brechungs-* und *Absorptionsfarben* bekannt. Die *Interferenzfarbe* tritt als etwas ganz Neues auf diesem Gebiete hinzu.

Diathermane Körper.	Verhältniss der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung von *Gyps* bei dem Gangunterschiede in Wellenlängen von $\frac{1}{4}$ bis $1\frac{0}{4}$			$\frac{1}{4}$		$\frac{2}{4}$		$\frac{3}{4}$		$\frac{4}{4}$		$\frac{5}{4}$		$\frac{6}{4}$		$\frac{7}{4}$		$\frac{8}{4}$		$\frac{9}{4}$		$1\frac{0}{4}$	
	zwischen den Nicols, deren Hauptschnitte unter																						
	45°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.	0°.	90°.
(optisch.)	farblos.	gelblich.	bläulich.	röthlich.	grünlich.	blau.	gelb.	grünlich blau.	röthlich gelb.	roth.	grün.	blau.	gelb.	grün.	roth.	gelbgrün.	violett.	roth.	grün.	bläulich roth.	gelblich grün.		
rothes Glas.	100 : 30,0	41,7	17,3	40,0	20,0	39,5	20,5	20,0	40,0	26,5	33,5	28,5	31,5	30,0	30,0	35,0	25,0	34,0	25,5	33,3	26,7		
gelbes Glas.	100 : 45,0	58,5	31,5	57,3	32,7	54,5	35,5	30,0	60,0	45,0	45,0	50,4	39,6	46,2	43,8	50,6	39,4	45,0	45,0	45,0	45,0		
blaues Glas.	100 : 24,5	22,0	27,0	22,5	26,5	24,5	24,5	15,6	33,4	36,7	12,3	33,3	15,7	25,5	23,5	20,5	28,5	15,6	33,4	23,0	26,0		

In gröfster Mannigfaltigkeit haben danach bei diesem Wechsel der Bedingungen der Interferenz elementarer Strahlen die Verschiedenheiten der daraus hervorgehenden Wärmegruppen sich ergeben.

Der durch jene Einstellung auf 45° gebildete Fall ist der Uebergang aus einem der verzeichneten Extreme in das andere. Die ihn charakterisirende Durchstrahlung steht (abgesehen von zufälligen Beobachtungsfehlern) in jedem der untersuchten 10 Beispiele genau in der Mitte zwischen den, dem Parallelismus und der Kreuzung der Nicols zugehörigen Werthen. Es ist bezeichnend, dafs bei einer Methode, welche darauf angewiesen ist, qualitative Verschiedenheiten ihrer Strahlen durch quantitative Messungen auszudrücken, *die thermische Farblosigkeit als das arithmetische Mittel aus den, die complementaren Gruppen darstellenden Zahlen* auftritt.

Theorie und Erfahrung vereinigen sich darin, dafs die durch den Gyps und die unter 45° gestellten polarisirenden Vorrichtungen gegangenen Wärmestrahlen in ihren Eigenschaften nicht von den directen Sonnenstrahlen vor ihrem Eintritt in die Krystalle zu unterscheiden sind.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dafs die bei dieser Gelegenheit dem Vergleiche sich darbietenden *thermischen und optischen Verschiedenheiten* einander nicht entsprechen. So erschien, um es nur an einem Beispiele zu erläutern, sowohl bei $\frac{3}{4}$ als bei $\frac{1}{4}$ Undulation Gangunterschied, das Bild bei parallelen Hauptschnitten überwiegend roth, das bei gekreuzten grün. Die das erstere begleitenden Wärmestrahlen aber gingen durch das rothe Glas dort besser, hier schlechter hindurch, als die dem letzteren beigesellten; durch das gelbe Glas bei $\frac{3}{4}$ Undulation jene Gruppen in ungleichem, bei $\frac{1}{4}$ Undulation beide in gleichem Verhältnifs; beim blauen Glase endlich waren die Durchstrahlungen denen des rothen gerade entgegengesetzt. Die dem zweiten Gangunterschiede eigenthümlichen Wärmefarben zeigten demnach ein anderes Verhalten als die bei dem ersten auftretenden, während die

sichtbaren Farben beide Male einen gleichartigen Charakter darboten.

II. Weiter eingehende Untersuchungen wurden mit *Glimmer* angestellt. Da von diesem bereits bekannt ist, dafs die von ihm auf verschiedene Wärmestrahlen der Sonne ausgeübte *auswählende Absorption* bei der Durchstrahlung farbiger Gläser sich geltend macht [1]), (ein Einflufs, welcher nur bei sehr geringer Glimmer-Dicke ein verschwindender ist) [2]) so trat dieser Umstand jetzt zu den vorigen hinzu und erforderte in jedem einzelnen Falle einer besonderen Berücksichtigung.

Die erste Beobachtungsreihe beschäftigte sich mit dem *Aufsuchen* für die vorliegende Frage recht *entscheidender Fälle* und war daher in gleicher Weise auf die Auswahl der, die Erscheinung hervorrufenden Glimmerplatten wie der sie prüfenden diathermanen Körper gerichtet.

Die von dem Heliostaten in horizontaler Richtung reflectirten Sonnenstrahlen durchdrangen zuerst den, in die Fensterlade des finstern Zimmers eingesetzten Nicol, dessen Hauptschnitt vertical, unter 45° gegen den Horizont geneigt, oder wagerecht gerichtet war, sodann die, normal gegen die Strahlen (welche den Krystall parallel der Mittellinie seiner optischen Axen durchdrangen) und mit der Ebene ihrer optischen Axen unter 45° gestellte, Glimmerplatte, endlich den, mit seinem Hauptschnitt vertical verbleibenden zweiten Nicol. Damit, ungeachtet der Drehung jenes Nicol'schen Prismas, eine stets constante Wärmemenge aus dem System austrat, wurde dieselbe durch einen Spalt derart geregelt, dafs immer eine und dieselbe Ablenkung am Thermomultiplicator erfolgte, ehe die diathermanen Schirme der Reihe nach vor der Thermosäule eingeschaltet wurden.

Die folgende Uebersicht stellt einige charakteristische Fälle, welche sich bei dieser Gelegenheit ergaben, zusammen.

1) Vergl. Pogg. Annal. Bd. CXX, S. 255.

2) Pogg. Annal. Bd. CIX, S. 602.

Diathermane Körper.	Verhältniss der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines *Glimmerblatts* von $0^{mm},025$ Dicke zwischen den Nicols, deren Hauptschnitte unter		
	0°.	45°.	90°.
farbloses Glas.	100 : 81,8	81,8	81,8
hellgelbes Glas.	100 : 68,2	60,6	53,0
fahlgrünes Glas.	100 : 12,1	15,2	18,2
hellblaues Glas.	100 : 33,3	33,3	33,3
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von $0^{mm},08$.			
farbloses Glas.	100 : 80,9	80,9	80,9
hellgelbes Glas.	100 : 54,2	61,1	68,1
fahlgrünes Glas.	100 : 17,5	13,9	10,3
hellblaues Glas.	100 : 22,8	30,6	36,8
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von $0^{mm},12$.			
farbloses Glas.	100 : 81,5	81,5	81,5
hellgelbes Glas.	100 : 67,0	61,0	54,0
dunkelgelbes Glas.	100 : 40,0	47,0	53,0
hellblaues Glas.	100 : 43,0	37,0	32,0
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von $0_{mm},32$.			
farbloses Glas.	100 : 81,0	81,0	81,0
rothes Glas.	100 : 54,0	51,0	49,0
grünes Glas.	100 : 8,0	11,0	14,0
gelblich grünes Glas.	100 : 13,8	14,4	14,8

Aus allen diesen Werthen ergiebt sich, dafs *die Interferenz der im Glimmer doppelt gebrochenen Wärme einzelne Strahlen unterstützt, andere beeinträchtigt derart, dafs die gesammte, aus verschiedenen elementaren Strahlen zusammengesetzte Gruppe andere Eigenschaften erhält als vor der Interferenz, dafs diese Erscheinungen von der Lage der Polarisationsebene abhängig sind, und die Stellung der Nicols auf 45° bei jeder Glimmerdicke die Mitte zwischen den bei 0° und 90° auftretenden Extremen der Wärmefärbung bildet.*

Die vorstehenden Beobachtungen lassen nur die Wärmeverschiedenheiten innerhalb eines und desselben Glimmerblattes übersehen. Um die Wirkung der Wärmeinterferenz bei mehreren Glimmerdicken vergleichen zu können, mufs

die Untersuchung bei allen mit denselben diathermanen Körpern angestellt, auch zuvor, diesen gegenüber, der Einfluſs der *bei wechselnder Dicke ungleichen Absorption* festgestellt werden. Die Voruntersuchung hatte unter jenen als die geeignetsten diejenigen Gläser erkannt, welche bereits beim Gyps zur Prüfung gedient hatten, ein dunkelrothes, ein orangegelbes und ein dunkelblaues Glas. Wurden die, durch die verschiedenen Glimmerplatten hindurchgelassenen Wärmestrahlen, der Reihe nach, der Durchstrahlung durch diese Gläser unterworfen, so ergaben sich folgende Werthe:

Diathermane Körper.	Verhältniſs der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht,				
	vor dem Durchgange.	nach dem Durchgange durch *Glimmer* von der Dicke			
		0^{mm},025.	0^{mm},08.	0^{mm},12.	0^{mm},32.
rothes Glas.	100 : 32,4	32,4	33,8	36,2	38,2
gelbes Glas.	100 : 45,7	45,7	48,6	52,9	57,4
blaues Glas.	100 : 23,5	23,5	23,5	23,5	23,5

Hieraus geht hervor, daſs *die durch den Glimmer gegangenen Sonnenstrahlen* nur bei der geringsten Dicke in gleichem Grade wie die directen die farbigen Gläser durchdringen, daſs sie aber, *je mehr die Dicke dieses Krystalls zunimmt, desto fähiger werden, das rothe und gelbe Glas zu durchstrahlen.* Ob die Nicol'schen Prismen vor oder hinter dem Glimmer überdies in den Gang der Strahlen eingeschaltet wurden, war ohne Einfluſs auf diese Verhältnisse, wie nach den Seite 3 mitgetheilten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war. Bei den in Rede stehenden Interferenz-Erscheinungen hat sich demnach nebenbei die auswählende Absorption des Glimmers, aber auch nur die dieses Krystalls in der bezeichneten Weise geltend gemacht.

Die Beobachtung lieferte, bei Einführung der drei letztbezeichneten Gläser in die vorbeschriebene Versuchsreihe, nachstehende Zahlen:

Diathermane Körper.	Verhältniſs der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines *Glimmerblatts* von 0mm,025 Dicke zwischen den Nicols, deren Hauptschnitte unter		
	0°.	45°.	90°.
rothes Glas.	100 : 48,0	32,0	16,0
gelbes Glas.	100 : 62,0	45,0	28,0
blaues Glas.	100 : 23,0	24,0	25,0
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,08.			
rothes Glas.	100 : 16,0	33,0	50,0
gelbes Glas.	100 : 28,0	46,0	64,0
blaues Glas.	100 : 18,0	23,5	29,0
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,12.			
rothes Glas.	100 : 23,0	36,0	49,0
gelbes Glas.	100 : 43,0	49,0	55,0
blaues Glas.	100 : 29,0	24,0	19,0
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,32.			
rothes Glas.	100 : 45,0	40,0	35,0
gelbes Glas.	100 : 60,0	55,0	50,0
blaues Glas.	100 : 24,0	23,0	22,0

Nicht allein zeigen sich hier innerhalb jeder Gruppe *viel bedeutendere Unterschiede*, als bei den diathermanen Körpern der vorigen Tabelle; es stellen sich auch, worauf es diesmal bei den *mit der Glimmerdicke wechselnden Bedingungen der Wärmeinterferenz* besonders ankommt, in den verschiedenen Gruppen *die gröfste Ungleichartigkeit und Mannigfaltigkeit der durch ihre Durchstrahlungsverhältnisse charakterisirten Wärmestrahlen* heraus. So werden z. B. beim rothen Glase, als Folge der Interferenz im ersten und vierten Glimmerblatt, bei parallelen Nicols die Durchgänge verbessert, bei gekreuzten Nicols verschlechtert, während die Einschaltung des zweiten und dritten Glimmerblatts die entgegengesetzte Wirkung hervorruft. Jedes Glas enthüllt in dieser Beziehung andere, besondere Eigenthümlichkeiten der Wärmestrahlen.

Die den Uebergang und die Mitte bildenden Ergebnisse für die Einstellung der Nicol'schen Prismen auf 45° trennen

die Interferenz- von der Absorptionsfarbe. Von jener frei, stellen sie ausschliefslich die letztere, dem Glimmer zugehörige, dar. Nur bei der geringsten Dicke dieses Krystalls mit denen für die directen Sonnenstrahlen übereinstimmend, veranschaulichen die in der betreffenden Rubrik enthaltenen Werthe die Zunahme dieser Färbung mit der Glimmerdicke ganz denen der Vorversuche entsprechend, welchen sie im Wesentlichen identisch sind und von denen sie in den übrigen Tabellen nur zufällig abweichen, weil an verschiedenen Tagen gewonnene Zahlen, ihrem absoluten Werthe nach, immer gewisse Differenzen zeigen. Beim *Gyps*, dessen Absorption sich bei keiner Dicke geltend machte, konnten die, auf jene Stellung der Nicols (auf 45°) bezüglichen, auch mit denen der directen Strahlen übereinstimmenden Durchstrahlungsverhältnisse, als ein für alle Mal gültig vorangestellt, beim *Glimmer* mufsten sie für jede Dicke besonders aufgeführt werden.

Bei aller Analogie in dem allgemeinen Verhalten und dem Gesetz der in Rede stehenden Erscheinungen, wichen auch beim Glimmer die besonderen Ergebnisse auf dem *optischen* und dem *thermischen* Gebiete von einander ab. Gelbes Licht geht durch ein gelbes Glas, blaues durch ein blaues Glas reichlicher als farbloses Licht; die Wärme aber, welche das, bei 0,12^{mm} dickem Glimmer für parallele Nicols, gelb erscheinende Bild begleitet, strahlt weniger reichlich durch das gelbe Glas, die bei gekreuzten Nicols mit blauem Bilde auftretende Wärme durch das blaue Glas schlechter als die des (bei 45°) ungefärbten hindurch. Noch auffälliger wird dies, wenn die Wärme der gelben Strahlengruppe besser als die der blauen durch das blaue Glas; die der blauen Gruppe besser als die der gelben durch das gelbe Glas hindurchdringt. Aehnliches zeigte sich in zahlreichen anderen Beispielen. Dies beweist, *wie überwiegend der Einfluſs der in der Sonnenwärme enthaltenen unsichtbaren Strahlen* ist, und wie mifslich es wäre, aus optischen Gesichtspunkten thermische Resultate vorhersagen zu wollen. In dem Mangel an Uebereinstimmung in den beregten Fällen,

in der Erfahrung, dafs, wenn man auf die Beurtheilung sichtbarer Farben gestützt, einer näheren Untersuchung der Wärmefarben sich entschlagen zu können geglaubt hätte, gerade die charakteristischsten Ergebnisse nie zu Tage getreten wären, liegt eine neue Aufforderung, *die Gesetze der strahlenden Wärme ausschliefslich durch ihre Mittel festzustellen.*

III. War die bisherige Beobachtung auf die Ermittelung der *Extreme* gerichtet gewesen, so kam es nun darauf an, die *Uebergänge in den Wärmefarben* kennen zu lernen, welche zunächst *bei feststehendem Glimmer durch Drehung des einen Nicol'schen Prismas* gebildet werden. Die Anordnung blieb die vorbezeichnete (Seite 8). Wie die Axenebene des Glimmers unter 45°, wenn man die Strahlen auf sich zukommen sieht, nach rechts hin eingestellt war, so wurde auch der Nicol, vom Zimmer aus betrachtet, im Sinne eines Uhrzeigers gedreht. Die Durchstrahlungsverhältnisse, gegenüber jenen wirksamsten diathermanen Körpern, gestalteten sich alsdann bei den vier verschiedenen Glimmerplatten wie folgt:

Diathermane Körper.	Verhältnifs der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines *Glimmerblatts* von 0mm,025 Dicke zwischen den Nicols, deren Hauptschnitte unter				
	0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
rothes Glas.	100 : 51,7	43,4	35,0	26,6	18,3
gelbes Glas.	100 : 62,1	54,6	46,3	38,0	29,6
blaues Glas.	100 : 20,1	21,7	23,4	25,0	26,7
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,08.					
rothes Glas.	100 : 17,5	26,5	35,5	44,5	53,5
gelbes Glas.	100 : 28,5	37,9	47,6	57,1	66,7
blaues Glas.	100 : 19,5	21,6	23,8	26,6	29,3
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,12.					
rothes Glas.	100 : 22,1	29,8	37,5	45,2	52,9
gelbes Glas.	100 : 45,0	47,5	50,0	52,5	55,0
blaues Glas.	100 : 29,5	27,0	24,5	22,6	20,6
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,32.					
rothes Glas.	100 : 45,0	42,5	40,0	37,5	35,0
gelbes Glas.	100 : 60,0	57,5	55,0	52,8	50,0
blaues Glas.	100 : 25,0	24,5	24,0	23,5	23,0

In dem folgenden Quadranten kehren die nämlichen Durchstrahlungsverhältnisse in der Reihenfolge wieder, dafs die Wärmestrahlen als gleichartig erkannt werden bei der Stellung des Nicolhauptschnitts

auf 112°,5 und auf 67°,5;
» 135°,0 » » 45°,0;
» 157°,5 » » 22°,5

bis zur Drehung auf 180°, d. h. zur Rückkehr auf 0°.

In dem dritten und vierten Quadranten sind die Erscheinungen danach ersehbar, als einfache Wiederholungen der betrachteten Fälle.

Ein Blick auf die obigen Werthe selbst aber ergiebt, dafs die den Winkeln 22°,5 und 67°,5 zugehörigen etwa die Mittel aus den benachbarten Zahlen für 0° und 45°, bezüglich für 45° und 90° sind; d. h. dafs *die bei diesen Zwischenstellungen des polarisirenden Nicols auftretenden, unter sich verschiedenen Nüancen der Wärmefarben* und ebenso die ihnen gleichartigen für 157°,5, respective 112°,5 *ungefähr halb der charakteristischen Interferenzfarbe, halb der Farblosigkeit* [1]), *zwischen denen sie stehen, angehören.*

IV. Es wurden jetzt die *Nicol'schen Prismen fest eingestellt* und die *Uebergänge* untersucht, welche sich *beim Drehen des Glimmers zwischen jenen innerhalb seiner Ebene* ergeben. Diese Drehung erfolgte wieder, von der Thermosäule aus gesehen, im Sinne eines Uhrzeigers und wurde der Winkel gemessen, welchen die Ebene der optischen Axen im Glimmer mit einer verticalen bildete.

1. Waren *die Hauptschnitte der Nicol'schen Prismen* einander parallel, nämlich *beide vertical* gerichtet, so ergab sich:

1) *Farblos* natürlich nur hinsichtlich der *Interferenz*; denn nebenbei herrscht, wie mehr erwähnt, die für eine und dieselbe Platte constante *Absorptionsfarbe* des Glimmers.

Diathermane Körper.	Verhältnifs der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines *Glimmerblatts* von 0mm,025 Dicke zwischen den Nicols mit *parallelen Hauptschnitten*, bei Einstellung der Axenebene des Glimmers auf				
	0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
rothes Glas.	100 : 33,3	37,5	50,0	37,5	33,3
gelbes Glas.	100 : 42,5	47,9	58,3	47,9	42,5
blaues Glas.	100 : 25,0	24,2	21,7	24,2	25,0
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,08.					
rothes Glas.	100 : 35,4	30,2	14,6	30,2	35,4
gelbes Glas.	100 : 51,7	45,0	27,1	45,0	51,7
blaues Glas.	100 : 25,0	23,3	16,7	23,3	25,0
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,12.					
rothes Glas.	100 : 39,0	34,0	19,5	34,0	39,0
gelbes Glas	100 : 52,0	52,0	46,8	52,0	52,0
blaues Glas.	100 : 25,0	26,0	30,0	26,0	25,0
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,32.					
rothes Glas.	100 : 40,0	42,5	50,0	42,5	40,0
gelbes Glas.	100 : 57,0	59,0	65,0	59,0	57,0
blaues Glas.	100 : 24,0	24,0	25,0	24,0	24,0

Ebenso wenig wie hier in dem ersten Quadranten die Werthe für die Axenstellungen des Glimmers auf 22°,5 und 67°,5 verschieden sind, lassen sich bei fortgesetzter Drehung die für die Winkel 112°,5 und 157°,5 gefundenen Zahlen unter sich oder von jenen unterscheiden. Bei 135° kehren die Durchstrahlungsverhältnisse von 45° wieder.

Man erkennt an diesen letzteren die Wärmefarbe, welche bei parallelen Hauptschnitten der Nicols und unter 45° eingestellter Axenebene des Glimmers bereits bekannt ist [1]); an den Durchstrahlungswerthen für 0° und 90° das Verschwinden der Interferenzfarbe (Uebrigbleiben der Absorp-

1) Vergl. die erste Rubrik der Tabellen S. 11 und 13, unter Berücksichtigung, dafs dieselben an anderen Tagen aufgestellt und daher nicht sowohl die absoluten Werthe als vielmehr die Beziehung derselben zu den übrigen zugehörigen Zahlen zu beachten sind.

tionsfarbe des Glimmers)[1]). *Zwischen beiden steht*, ihren Durchstrahlungswerthen nach, *die Farbennüance für* 22°,5, 67°,5 *usw.*, aber nicht so, dafs sie, wie vorher bei der Nicoldrehung, nahezu die Mitte zwischen beiden einnimmt, sondern *derart, dafs sie der Farblosigkeit erheblich näher steht, als der gedachten Interferenzfarbe.* Es ist unverkennbar, wie z. B. nach Einschaltung der geringsten Glimmerdicke die durch das rothe Glas hindurchgehenden 37,5 Proc. den 33,3 näher stehen, als den 50; beim gelben Glase 47,9 den 42,5 näher als den 58,3; beim blauen die 24,2 den 25 näher als den 21,7 Proc. Aehnliches aber zeigt sich bei allen Glimmerdicken.

2. Wurde *der Hauptschnitt des polarisirenden Nicols horizontal, der des analysirenden vertical gestellt*, so führte die nämliche Drehung des Glimmers, bei der Prüfung durch die diathermanen Körper zu folgenden Resultaten:

Diathermane Körper.	Verhältnifs der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines *Glimmerblatts* von 0mm,025 Dicke zwischen den Nicols mit *gekreuzten Hauptschnitten*, bei Einstellung der Axenebene des Glimmers auf				
	0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
rothes Glas.		100 : 16,7	16,7	16,7	
gelbes Glas.	0	100 : 33,3	33,3	33,3	0
blaues Glas.		100 : 25,0	25,0	25,0	
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,08.					
rothes Glas.		100 : 48,0	48,0	48,0	
gelbes Glas.	0	100 : 66,7	66,7	66,7	0
blaues Glas.		100 : 33,3	33,3	33,3	
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,12.					
rothes Glas.		100 : 50,0	50,0	50,0	
gelbes Glas.	0	100 : 55,0	55,0	55,0	0
blaues Glas.		100 : 19,0	19,0	19,0	
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,32.					
rothes Glas.		100 : 35,0	35,0	35,0	
gelbes Glas.	0	100 : 50,0	50,0	50,0	0
blaues Glas.		100 : 23,0	23,0	23,0	

1) Vergl. die besondere Ermittelung S. 10 so wie die mittlere Columne der Tafeln S. 11 und 13.

Dieselbe Gleichheit der Durchstrahlungsverhältnisse behauptet sich in dem zweiten und folglich auch in dem dritten und vierten Quadranten. Während die Intensität der Wärme in dem Grade wechselt, dafs sie bei Drehung des Glimmers um je 90° auf Null herabsinkt, und dann von einer Durchstrahlung durch die Gläser nicht die Rede seyn kann, *erhält sich bei jeder Einstellung der Axenebene des Glimmers*, sofern die Wärme durch die Polarisation nicht überhaupt verschwindet, *eine und dieselbe Qualität der Wärme.* Es ist die nämliche, welche schon in der letzten Rubrik der Tabellen S. 11 und 13 sich kund gethan hatte.

3. Bildete *der Hauptschnitt des polarisirenden Nicols* nach rechts hin einen *Winkel von* 45° *mit dem des analysirenden verticalen*, so liefs die Drehung des Glimmers in gleichem Sinne wie vorher nachstehende Werthe auftreten:

Diathermane Körper.	Verhältnifs der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines *Glimmerblatts* von 0mm,025 Dicke zwischen den Nicols mit, *unter* 45° *gerichteten Hauptschnitten*, bei Einstellung der Axenebene des Glimmers auf				
	0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
rothes Glas.	100 : 32,0	24,5	32,0	45,0	32,0
gelbes Glas.	100 : 47,5	37,5	47,5	61,0	47,5
blaues Glas.	100 : 24,0	26,0	24,0	22,5	24,0
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,08.					
rothes Glas.	100 : 34,9	35,0	34,9	15,2	34,9
gelbes Glas.	100 : 48,0	53,5	48,0	26,6	48,0
blaues Glas.	100 : 23,7	26,4	23,7	19,6	23,7
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,12.					
rothes Glas.	100 : 35,2	41,6	35,2	21,6	35,2
gelbes Glas.	100 : 49,1	54,8	49,1	41,2	49,1
blaues Glas.	100 : 24,8	20,5	24,8	29,7	24,8
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,32.					
rothes Glas.	100 : 42,9	41,4	42,9	47,9	42,9
gelbes Glas.	100 : 58,6	57,1	58,6	63,6	58,6
blaues Glas.	100 : 24,3	24,3	24,3	25,3	24,3

In dem zweiten Quadranten stimmen die Resultate für die Stellung der Axenebene auf 112°,5 mit denen für 22°,5; die für 157°,5 » » » » 67°,5 überein; zwischen ihnen wiederholen sich bei 135° die bei 0°, 45°, 90° gemachten Beobachtungen.

Die letzteren sind bereits aus den vorangegangenen Tabellen bekannt; sie bezeichnen das Verschwinden der Interferenzfarbe. *Die für* 22°,5 *und* 112°,5 *gefundenen Zahlen* stehen offenbar zwischen diesen und den in der letzten Rubrik der Tafeln S. 11 und S. 13 so wie in der Tafel S. 16 enthaltenen, d. h. sie *charakterisiren eine Nüance, welche sich derjenigen Wärmefarbe zuneigt, die bei gekreuzten Nicols und unter* 45° *eingestellter Axenebene des Glimmers auftritt. Die für* 67°,5 *und* 157°,5 *wahrgenommenen deuten die bei parallelen Nicols unter eben bezeichneter Glimmerstellung* (*Axenebene auf* 45°) *herrschende Interferenzfarbe an*, deren Eigenthümlichkeit die erste Columne der S. 11 und 13 und die mittlere der S. 15 mitgetheilten Werthe darstellen.

Welche Stellung aber jene Nüance einnimmt, ob sie zwischen der Farblosigkeit und der betreffenden Farbe gerade in der Mitte oder einer von beiden näher steht; ferner ob diese letztere (den Winkeln 67°,5 und 157°,5 zugehörige) Farbe genau mit der angegebenen identisch ist, bedarf einer besonderen Ermittelung, da nur der Vergleich innerhalb einer und derselben Tabelle volle Sicherheit, die letzt besprochene aber den dazu erforderlichen Anhalt nicht bietet.

Die Beobachtungsreihe nun, welche den Zweck hatte, die eben gedachten Fälle mit den übrigen, ihnen ähnlichen zu vergleichen und eine Uebersicht der verschiedenen, bisher wahrgenommenen Farbenübergänge zu gewinnen, ergab folgende charakteristische Durchstrahlungsverhältnisse dieser Strahlengruppen, den diathermanen Körpern gegenüber:

Diathermane Körper.	Verhältniss der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines *Glimmerblatts* von 0mm,025 Dicke zwischen den Nicols, wenn							
	deren einer Hauptschnitt vertical, der andere eingestellt auf							
	45°.	67°,5.	90°.	90°.	45°.	22°,5.	0°.	0°.
	während die Axenebene des Glimmers gerichtet auf							
	22°,5.	45°.	22°,5 oder 67°,5.	45°.	67°,5.	45°.	22°,5 oder 67°,5.	45°.
rothes Glas.	100 : 27,8	23,7	19,5	19,5	46,0	43,5	40,8	46,0
gelbes Glas.	100 : 38,8	34,7	30,5	30,5	61,4	58,5	55,2	61,4
blaues Glas.	100 : 22,3	23,8	25,3	25,3	20,1	20,4	21,2	20,1
	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,08.							
rothes Glas.	100 : 37,5	45,0	48,0	48,0	16,4	20,5	28,0	16,4
gelbes Glas.	100 : 55,0	58,0	64,4	64,4	28,0	33,0	40,0	28,0
blaues Glas.	100 : 27,0	30,0	32,0	32,0	17,3	21,5	25,0	17,3
	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,12.							
rothes Glas.	100 : 40,0	45,0	52,0	52,0	24,0	29,5	33,0	24,0
gelbes Glas.	100 : 52,0	56,0	59,0	59,0	45,0	47,0	52,0	45,0
blaues Glas.	100 : 25,0	20,0	17,0	17,0	30,0	28,0	25,0	30,0
	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,32.							
rothes Glas.	100 : 40,0	39,5	37,5	37,5	50,0	45,0	42,5	50,0
gelbes Glas.	100 : 55,5	54,3	53,0	53,0	65,0	61,0	59,0	65,0
blaues Glas.	100 : 24,3	23,8	23,0	23,0	25,0	24,5	24,0	25,0

Was zunächst *die, bei halbgekreuzten Nicols und auf* 22°,5 *gestellter Axenebene des Glimmers auftretende Färbung* anbetrifft, so ist aus den Tabellen S. 11 und 13 ersichtlich, dafs die Farbe, welcher sie sich zuwendet, z. B. bei der geringsten Glimmerdicke dadurch bezeichnet ist, dafs sie rothes und gelbes Glas schlechter, blaues Glas besser durchdringt als die farblosen Strahlen, wie ein Vergleich der letzten Rubrik mit der mittleren in jenen Tafeln auf den ersten Blick erkennen läfst. Sie wird also der Farblosigkeit desto näher stehen, je weniger jene Verschlechterung in Betreff der ersten Gläser, je weniger jene Verbesserung hinsichtlich des letzten Glases beträgt. In der eben mitgetheilten Uebersicht steht sie nun nach diesen Zeichen als am wenigsten gefärbt da. Ihr folgt die Nüance, welche bei, unter 67°,5 gestellten Hauptschnitten der Nicols und unter 45° stehender Axenebene des Glimmers herrscht, und von der auf S. 14 nachgewiesen ist, dafs sie *etwa die Mitte* zwischen der Farblosigkeit und der gedachten Farbe hält. Sie führt zu der *vollen Farbe* hin, welche bei den unter 90° gekreuzten Nicols während der Drehung des Glimmerblatts sich behauptet. Die für diese Fälle beobachteten Durchstrahlungswerthe weisen bei rothem und gelbem Glase in ihrer allmäligen Abnahme, beim blauen in ihrer Zunahme diese Eigenthümlichkeiten nach.

Bei jeder anderen Glimmerdicke ist die, unter sonst gleichen Umständen herbeigeführte Wärmefarbe durch andere Eigenschaften: andere Durchgänge charakterisirt, bei allen aber bestätigt die Erfahrung eines solchen graduellen Uebergangs, dafs die *fragliche Nüance der Farblosigkeit näher* steht, als das Mittel.

Die weiter zu prüfende Wärme, welche den *unter* 45° *gestellten Nicols und der unter* 67°,5 *gedrehten Axenebene des Glimmers* angehört, strahlt bei der dünnsten Glimmerplatte reichlicher durch rothes und gelbes Glas, aber weniger reichlich durch blaues als die farblose. Sie übertrifft in dieser Hinsicht die Strahlengruppe, welche bei einer Einstellung der Nicols unter 22°,5 und der Axenebene des

Glimmers unter 45° auftritt und welche sich nach Seite 14 als *das Mittel* zwischen der Farblosigkeit und der in Rede stehenden Farbe dargestellt hat; und diese geht in demselben Verhalten wieder den Strahlen voraus, welche bei parallelen Nicols einer Einstellung der Axenebene des Glimmers auf 22°,5 oder 67°,5 entsprechen und welche nach S. 16 der *Farblosigkeit näher* stehen. *Vollkommen gleich* aber ist die Fähigkeit, die diathermanen Körper zu durchdringen, bei der *zu untersuchenden Strahlengruppe* und derjenigen, welche *bei parallelen Nicols und einer Einstellung der Axenebene des Glimmers auf* 45° sich geltend macht. Hinsichtlich der *Wärmefarbe,* welche zugleich ein *Maximum* bildet, sind demnach *beide Gruppen identisch.*

Die in der rechten Hälfte der Zusammenstellung jedem Glase zugehörigen Durchstrahlungswerthe lassen in der bezeichneten successiven Abnahme oder Zunahme, und der, innerhalb der letzten Columne stattfindenden Wiederkehr der ersten Zahlen die eben angegebene Reihenfolge, in welche die verschiedenen Farbennüancen sich zu einander stellen, bei jeder einzelnen Glimmerdicke auf's Deutlichste hervortreten.

Je schwächer die, diese Wärmevorgänge begleitenden, *sichtbaren Strahlen* gefärbt erscheinen, z. B. die bei der geringsten Glimmerdicke für gekreuzte Nicols auftretenden, welche, selbst wenn sie bei Einstellung der Axenebene des Glimmers auf 45° in ihr Maximum treten, doch nur ein mattes lavendelgrau zeigen oder die, bei der folgenden Glimmerdicke für parallele Nicols wahrgenommenen, die, unter gleicher Maximaleinstellung, als fahl gelblich grünlich zu bezeichnen sind, um so auffallender ist der grofse Unterschied, welcher in den Durchstrahlungsverhältnissen zwischen der Interferenz-*Wärme*-Farbe und dem Fall des Verschwindens derselben sich herausstellt. Es liegt darin eine Bestätigung Dessen, was oben von dem grofsen Einflufs der *unsichtbaren Wärmestrahlen* bemerkt worden ist.

Andererseits liefert die Möglichkeit, auf dem Wege thermischer, rein quantitativer Bestimmungen, *in den Qualitäten*

der Wärme, für welche der sinnlichen Wahrnehmung jede directe Beurtheilung abgeht, *Nüancirungen* auffinden und mit der gröfsten Sicherheit in ihrer Reihenfolge *feststellen* zu können, in Fällen, in denen das feinste Sinnesorgan, dessen Hauptfähigkeit gerade die Unterscheidung der Farben ist, den Beobachter im Stich läfst, einen Beweis für die *Feinheit dieser Prüfungsmethode.*

Die der Untersuchung unterworfenen Fälle sind ebenso ausreichend, wie sie erforderlich waren, um sämmtliche, zwischen ihnen liegende beurtheilen zu können, so dafs damit *die Frage nach der Interferenzfarbe der strahlenden Wärme für jede beliebige Einstellung der polarisirenden Vorrichtungen und der zwischen ihnen befindlichen doppelt brechenden Krystallplatte als gelöst zu betrachten* ist.

V. Es war von Interesse, auch die *Intensitäts-Verhältnisse der Wärme* unter denselben Umständen zu ermitteln. In dieser Beziehung geht der mitzutheilenden nur eine Versuchsreihe voraus, welche mit Nicol'schen Prismen und einem einaxigen Krystall (Kalkspath) angestellt und i. J. 1849 von mir bekannt gemacht worden ist[1]). Messungen an Nicol'schen Prismen und einem zweiaxigen Krystall (Glimmer), wie sie hier in Frage kommen, sind noch nicht ausgeführt worden.

Als zunächst *die Nicol'schen Prismen allein* angewandt und *der Einfluſs ihrer Stellung gegen einander* untersucht werden sollte, durfte diesmal nicht das in der Fensterlade befindliche gedreht werden, da auf die Intensitätsverhältnisse die polarisirende Wirkung des Heliostatenspiegels[2]) in störender Weise sich geltend gemacht hätte. Wird nun der Hauptschnitt dieses polarisirenden Nicols vertical belassen

1) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 178 bis 183.

2) Bei den bisherigen Versuchen war diese nicht in Betracht gekommen, weil es sich immer nur um die Erhaltung einer, vor dem Einschalten der diathermanen Körper constanten, auf die Thermosäule fallenden Wärme gehandelt hatte, welche, wie auch die vom Heliostaten reflectirte und durch den ersten Nicol in das Experimentirzimmer eintretende Menge beschaffen sein mochte, durch den regulirenden Spalt herbeizuführen war.

und der analysirende (von der Thermosäule aus gesehen) rechts herum gedreht, so stellt sich die durch beide hindurch zur Thermosäule gelangende Sonnenwärme in folgenden Ablenkungen der Multiplicatornadel dar:

Wärmemenge, welche durch zwei Nicols hindurchgeht, deren Hauptschnitte unter

0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
16,8	14,2	8,3	2,5	0,0

Hiernach ist *die Intensität bei der Mittelstellung von 45° gleich der Hälfte der maximalen bei parallelen Nicols, die für eine Einstellung von 22°,5 steht diesem Maximum, die für 67°,5 dem Minimum bei gekreuzten Nicols, welches gleich Null ist, näher.*

In dem zweiten Quadranten kehrt, wie vorauszusehen,
bei 112°,5 die bei 67°,5;
» 135°,0 » » 45°,0;
» 157°,5 » » 22°,5
beobachtete Intensität wieder.

Wurden die *Glimmerblätter*, der Reihe nach, *zwischen die Nicol'schen Prismen so eingeschaltet, dafs ihre Axenebene einen Winkel von 45° mit dem verticalen Hauptschnitt des polarisirenden Nicols bildet*, so fand man:

Wärmemenge nach Einschaltung eines *Glimmerblatts* von 0^{mm},025 Dicke zwischen den Nicols, deren Hauptschnitte unter

0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
2,45	2,45	2,50	2,50	2,50
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0^{mm},08.				
2,40	2,40	2,40	2,40	2,50
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0^{mm},12.				
2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0^{mm},32.				
2,40	2,30	2,40	2,50	2,40

Werthe, welche in jeder horizontalen Reihe nur innerhalb der Beobachtungsfehler von einander abweichen. Dieselbe Constanz erhielt sich bei fortgesetzter Drehung. Somit geht, unter den bezeichneten Umständen, stets *eine und dieselbe Wärmemenge durch das System hindurch, welches auch die Stellung des analysirenden Nicols seyn möge.*

Bei der *Drehung des Glimmers* zwischen den polarisirenden Vorrichtungen wurden wieder die drei Fälle unterschieden, in denen die Hauptschnitte derselben parallel, gekreuzt oder unter 45° gegen einander gerichtet waren. Um die an den verschiedenen Glimmerdicken erhaltenen Ergebnisse desto besser vergleichen zu können, wurde mit Hülfe des regulirenden Spalts bei allen Glimmerplatten die maximale Einwirkung auf das Thermoskop (4,8) gleich gemacht, und so (wie in der vorigen Reihe) der Einfluſs der mit der Dicke zunehmenden Absorption eliminirt. Es ergab sich:

1) bei *parallelen Nicols*, deren Hauptschnitte vertical gestellt waren:

Wärmemenge nach Einschaltung eines *Glimmerblatts* von 0mm,025 Dicke, bei Einstellung der Axenebene desselben auf

0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
4,80	3,60	2,45	3,60	4,85
	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,08.			
4,80	3,60	2,40	3,60	4,80
	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,12.			
4,80	3,60	2,30	3,60	4,80
	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,32.			
4,80	3,60	2,40	3,60	4,80

2) bei *gekreuzten Nicols*, deren einer Hauptschnitt horizontal, der andre vertical:

	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,025.			
0,00	1,25	2,50	1,25	0,00
	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,08.			
0,00	1,30	2,60	1,30	0,00
	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,12.			
0,00	1,26	2,45	1,26	0,00
	nach Einschaltung eines Glimmerblatts von 0mm,32.			
0,00	1,20	2,40	1,20	0,00

3) bei *unter 45° gestellten Nicols*, deren einer Hauptschnitt nach rechts hin gedreht, der andere vertical belassen war:

nach Einschaltung eines Glimmerblatts von $0^{mm},025$, bei Einstellung der Axenebene desselben auf

0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
2,40	3,60	2,40	1,20	2,40
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von $0^{mm},08$.				
2,40	3,60	2,40	1,20	2,40
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von $0^{mm},12$.				
2,40	3,60	2,40	1,20	2,40
nach Einschaltung eines Glimmerblatts von $0^{mm},32$.				
2,50	3,44	2,50	1,25	2,50

In den ersten beiden Fällen stimmen die Intensitäten für 112°,5 und 157°,5 unter sich und mit denen für 22°,5 und 67°,5; in dem dritten Falle die bei 112°,5 mit denen für 22°,5;
» » 157°,5 » » » 67°,5;
bei allen dreien die für 0°, 90°, usw. unter sich überein. Gleich und gemeinsam ist allen die Intensität für 45°, 135° usw.

Vergleicht man aber die Werthe selbst, so belaufen sie sich *in der ersten Abtheilung auf den vollen Betrag, drei Viertheile und die Hälfte des Maximums; in der zweiten auf die Hälfte, ein Viertel und Null; in der dritten auf drei Viertheile, die Hälfte und ein Viertel des Maximalbetrages.*

Wenn zwar danach die Zwischenfälle im Allgemeinen zu bemessen sind, so erfordert doch die Form des Uebergangs eine genauere Bestimmung.

VI. Sowohl um diese zu gewinnen, als überhaupt der ganzen Arbeit erst ihren Abschlufs zu geben, habe ich die behandelten Erscheinungen noch von dem Gesichtspunkte der *Undulationstheorie* aus, auf welche diese sämmtlichen Ergebnisse hinwiesen, betrachtet und mit ihren Folgerungen die experimentell erhaltenen Resultate verglichen.

Der Hauptschnitt des polarisirenden Nicols sey vertical gerichtet, demnach die Polarisationsebene horizontal, die Schwingungen der linear polarisirten Wärmestrahlen vertical.

Bezeichnet r die verticale Excursion eines Aethertheilchens, so ist, wenn der Hauptschnitt des analysirenden Nicols mit jenem einen Winkel φ bildet, die Schwingungsweite der Wärmestrahlen, welche durch den zweiten Nicol gegangen sind, $c = r\cos\varphi$; mithin *die Intensität der aus beiden Nicol'schen Prismen austretenden Wärme* (proportional dem Quadrate der Elongation):

$$c^2 = r^2\cos^2\varphi.$$

r^2 (die bei parallelen Hauptschnitten auftretende Wärme) war (S. 23) gleich 16,8 gefunden worden, demnach ergiebt die *Berechnung*:

Wärmemenge, welche durch zwei Nicols hindurchgeht, deren Hauptschnitte unter

0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
16,8	14,3	8,4	2,5	0,0

Werthe, welche mit den beobachteten (S. 23) *übereinstimmen.*

Wird das Glimmerblatt hinter den polarisirenden Nicol eingeschaltet, so zerlegt dasselbe die aus letzterem hervorgehenden verticalen Wellen in zwei Gruppen, deren eine parallel, die andere rechtwinklig zur Axenebene schwingt und deren Excursionen durch Projection der ursprünglichen Bewegung auf diese neuen Richtungen gegeben werden. Diese sind, wenn α der Winkel, welchen die Axenebene mit dem Hauptschnitt des polarisirenden Nicols einschliefst:

$A = r\cos\alpha$ (Excursion in der Axenebene),

$B = r\sin\alpha$ (» » senkrecht darauf).

So beschaffen gelangen die Schwingungen zu dem analysirenden Nicol, auf dessen Hauptschnitt sie sodann beide reducirt werden. Ist dieser unter φ Grad gegen den des polarisirenden Nicols gestellt, so werden die neuen Projectionen auf diesen Hauptschnitt des zweiten Nicols:

$$a = A\cos(\varphi - \alpha) = r\cos\alpha\cos(\varphi - \alpha),$$

$$b = B\sin(\varphi - \alpha) = r\sin\alpha\sin(\varphi - \alpha);$$

folglich *die gesammte Intensität der durch die beiden Nicols und den zwischen ihnen eingeschalteten zweiaxigen Krystall hindurchgehenden Wärme*:

$J = a^2 + b^2 = r^2 [\cos^2\alpha \cos^2(\varphi - \alpha) + \sin^2\alpha \sin^2(\varphi - \alpha)]$,
oder, wenn die Intensität für den Parallelismus der Hauptschnitte der Nicols und der Axenebene des eingefügten Krystalls $r^2 = i$ gesetzt wird:

$$J = i [\cos^2\alpha \cos^2(\varphi - \alpha) + \sin^2\alpha \sin^2(\varphi - \alpha)].$$

Hiernach lassen sich nun Theorie und Erfahrung weiter einander gegenüberstellen.

Berücksichtigt man, dafs die in die Formel eintretenden Werthe von

$$\cos^2 45^0 = \sin^2 45^0 = \tfrac{1}{2},$$

$$\cos^2 22^0{,}5 = \frac{1 + \cos 45^0}{2} = \frac{1 + V\tfrac{1}{2}}{2},$$

$$\sin^2 22^0{,}5 = \frac{1 - \cos 45^0}{2} = \frac{1 - V\tfrac{1}{2}}{2},$$

$$\cos^2 67^0{,}5 = \sin^2 22^0{,}5 = \frac{1 - V\tfrac{1}{2}}{2},$$

$$\sin^2 67^0{,}5 = \cos^2 22^0 5 = \frac{1 + V\tfrac{1}{2}}{2},$$

so übersieht man unmittelbar, dafs, *bei fester Einstellung der Axenebene des Glimmers unter* $\alpha = 45^0$ *und Drehung des Nicols*, Intensität J für $\varphi =$

0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
$\frac{i}{2}$	$\frac{i}{2}$	$\frac{i}{2}$	$\frac{i}{2}$	$\frac{i}{2}$

eine Gleichheit, welche das Experiment (S. 23 unten) *ebenfalls ergeben hat*; ferner dafs, bei fester Stellung der Nicols und *Drehung des Glimmers*,

1) bei *parallelen Nicols* ($\varphi = 0$), Intensität J für $\alpha =$

0°.	22°,5.	45°.	67°,5.	90°.
i	$\frac{3}{4}i$	$\frac{1}{2}i$	$\frac{1}{4}i$	i

2) bei *gekreuzten Nicols* ($\varphi = 90^0$),

0	$\frac{1}{4}i$	$\frac{1}{2}i$	$\frac{1}{4}i$	0

3) bei, *unter* $\varphi = 45^0$ *gestellten Nicols*,

$\frac{1}{2}i$	$\frac{3}{4}i$	$\frac{1}{2}i$	$\frac{1}{4}i$	$\frac{1}{2}i$

ganz so, wie es zuvor (S. 24, 25) *beobachtet worden ist.*

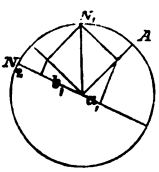
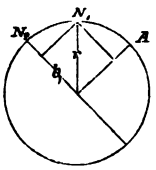
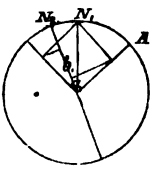
Bei noch weiterem Halbiren der Winkel gestalten sich die Intensitäts-Verhältnisse, der Formel gemäfs, weniger einfach.

Die letzte Frage würde nun seyn, ob in gleicher Weise wie die *Wärmeintensitäten*, so auch die *Wärmefarben theoretisch bis in ihre Nüancirungen* sich *verfolgen* lassen und dieselbe Uebereinstimmung wie bei jenen, auch bei diesen mit der Erfahrung sich herausstellte.

Da die *Wärmefarbe*, welche in einer aus dem ganzen System austretenden Strahlengruppe vorherrscht, davon abhängt, *den Wellen welcher Länge* innerhalb derselben, durch die betreffende Krystalldicke vermöge der ungleichen Geschwindigkeit der in ihr doppelt gebrochenen Strahlen, ein derartiger Gangunterschied ertheilt wird, dafs bei gewissen Schwingungsebenen der ein- und austretenden Strahlen eine Unterstützung, bei 90° Drehung der einen eine Aufhebung jener bestimmten Wellen stattfindet, ferner die *Farbennüance* durch den *Grad* bedingt wird, in welchem diese beiden, in ihrem Gange verschiedenen, sonst aber gleichartigen Wellen sich begünstigen oder beeinträchtigen, so werden diese Verhältnisse durch die *graphische Darstellung der zusammentreffenden Wellencomponenten* (welche, den allgemeinen a und b entsprechend, mit a_1 und b_1 bezeichnet werden sollen) sich am besten veranschaulichen lassen. Eine solche habe ich daher in eine Uebersicht mit aufgenommen, welche (durch Reduction der mitgetheilten, an verschiedenen Tagen erhaltenen Werthe auf einander) die hier in Betracht kommenden Fälle unter sich vergleichbar zusammenstellt und so in der einzig möglichen Weise, d. h. in Form der verschiedenen Durchstrahlungsverhältnisse, ein Bild der dabei auftretenden *Interferenzfarben der Wärme* liefert. — Zur Erleichterung des Ueberblicks und zur Ermöglichung eines Vergleichs mit den sichtbaren Farben ist bei jeder Gruppe der *optische. Eindruck* bemerkt. — Die Vervollständigung liefs auch die jedesmalige Angabe der *Intensität* als wünschenswerth erscheinen.

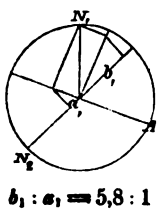
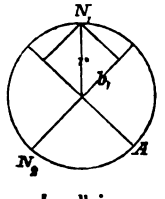
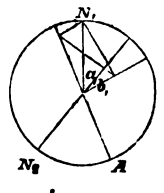
Zu Seite 2

durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines *Glimmer*-
Diathe[illegible]n den Nicols, deren Hauptschnitte unter

Körp[illegible]	112°,5.	135°.	157°,5.
(optis[illegible]	zwischen lavendelgrau und farblos.	farblos.	zwischen farblos und orange.
rothes	25,0	32,0	89,5
gelbes	38,0	45,5	53,0
blaues	25,5	24,5	23,5
(optis[illegible]	zwischen violett und farblos.	farblos.	zwischen farblos und gelbgrün.
rothes	41,5	33,0	24,5
gelbes	56,0	46,5	87,0
blaues	27,5	24,5	21,5
(optis[illegible]	zwischen blau und farblos.	farblos.	zwischen farblos und gelb.
rothes	43,5	36,5	29,5
gelbes	58,0	50,0	47,0
blaues	22,0	24,5	27,0
(optis[illegible]	zwischen grün und farblos.	farblos.	zwischen farblos und roth.
rothes	38,5	41,5	44,5
gelbes	54,0	57,0	60,0
blaues	24,0	24,5	25,0
Wärme-[illegible]	2,4	2,4	2,4
Wellen-[illegible] nen[illegible] a_1 und[illegible]	 $b_1 : a_1 = 2,4 : 1$ entgegengesetzt.	 b_1 allein, $a_1 = 0$.	 $b_1 : a_1 = 2,4 : 1$ gleichgerichtet.

g.)

welche durch dieselben hindurchgeht, nach Einschaltung eines Glimmer-Dünnschnittes, bei Einstellung der Axenebene des Glimmers auf

	112°,5.	135°.	157°,5.
(e	farblos näher als lavendelgrau.	farblos.	orange.
rot	28,5	32,0	47,5
gel	42,0	45,5	61,0
blä	25,0	24,5	22,5
(ł	farblos näher als violett.	farblos.	gelbgrün.
ro	34,5	33,0	16,0
ge	51,5	46,5	27,5
bl	26,0	24,5	18,0
(ł	farblos näher als blau.	farblos.	gelb.
ro	38,0	36,5	22,0
ge	51,5	50,0	44,0
bl	23,5	24,5	30,0
(ł	farblos näher als grün.	farblos.	roth.
ro	40,0	41,5	47,5
ge	55,5	57,0	63,0
bl	24,3	24,5	25,5
Wär	3,6	2,4	1,2
Wel				
n,	$b_1 : a_1 = 5{,}8 : 1$ entgegengesetzt.	b_1 allein, $a_1 = 0$.	$b_1 = a_1$ gleichgerichtet.

Ein Blick auf die hier construirten Excursionen giebt nun, wie er die *Intensität* der allgemeinen, auf einander nicht einwirkenden Schwingungen erläutert, auch Aufschluſs über die *Wärmefarbe*, welche die Folge der Interferenz besonderer Wellen ist.

Erinnert man sich, wie von dem ersten Nicol, dessen Hauptschnitt N_1 sey, die Bewegung eines Aethertheilchens in der Richtung und in dem Werthe des verticalen r, z. B. eben von der Peripherie des gezeichneten Kreises nach dessen Mitte hin gerichtet, wie diese Bewegung durch den Glimmer in zwei auf einander rechtwinklige: parallel dessen Axenebene A und senkrecht darauf zerlegt wird und wie dann die Projectionen dieser Projectionen auf den Hauptschnitt (Schwingungsebene) des zweiten Nicols N_2 die Componenten sind, welche hier in Betracht kommen, so werden die Zeichnungen ohne weitere Erläuterung verständlich Man erkennt darin die S. 26 besprochenen ersten Projectionen A und B so wie die zweiten a und b wieder, für welche hier a_1 und b_1 eingeführt sind, um damit die Aetherexcursionen innerhalb der *besonderen Wellenlänge* zu bezeichnen, für welche die jedesmalige Glimmerdicke einen solchen Gangunterschied in den beiden doppelt gebrochenen Systemen herbeigeführt hat, daſs ihr Zusammentreffen in der Schwingungsebene des zweiten Nicols sie unterstützt oder aufhebt. Nach dem Centrum hin gerichtet, werden aber die Bewegungen in dem Werthe von a_1 und b_1 dann sich unterstützen, wenn diese Componenten beide auf derselben Seite; sich entgegenwirken, wenn sie auf entgegengesetzten Seiten des Centrums auftreten.

Die volle Unterstützung wird im ersten Falle, das vollständige Aufheben im letzteren erfolgen, wenn beide gleichwerthig sind; alsdann herrscht ein Mal in ihrem Maximum diejenige Wärmefarbe, deren Wellenlänge in der bezeichneten Weise bevorzugt ist, das andere Mal die ihr complementare. Ohne Interferenzfarbe erscheinen die Wärmestrahlen, wenn überhaupt nur eines jener Wellensysteme bei der Reduction auf die letzte Schwingungsebene übrig bleibt.

Dazwischen aber stellen sich die Fälle theilweiser Unterstützung oder theilweiser Aufhebung, welche, je nach dem Verhältnifs der betreffenden Componenten zu einander, eine bestimmte Farbennüance bedingen.

Auf diese Weise erhellt z. B., weshalb die Drehung des Glimmerblatts bei parallelen Nicols einen mannigfachen, von Intensitätsunterschieden begleiteten Wechsel innerhalb der herrschenden Wärmefarbe herbeiführt, während sie bei gekreuzten Nicols keinen Einfluſs auf die erscheinende complementare Wärmefarbe hat, welche nur an den Intensitäts-Aenderungen Theil nimmt. Dort ändern die sich unterstützenden Wärmewellen ihr Verhältnifs zu einander, hier sind die sich aufhebenden unter sich jedesmal gleich.

Ferner übersieht man, wie die, bei einer Einstellung der Axenebene des Glimmers auf 22°,5 für parallele Nicols in dem Verhältnifs von nur $\frac{1}{5,8}$ sich unterstützenden, für unter 45° gerichtete Nicols in demselben Verhältnifs sich aufhebenden Excursionen eine geringere Abweichung von der Farblosigkeit bedingen müssen, als die bis zu $\frac{1}{2,4}$ sich erhebende Unterstützung, resp. Aufhebung, wie sie bei Einstellung des Glimmers auf 45° für die Winkel 22°,5, resp. 67°,5 der Nicoldrehung auftreten.

Die letzteren, die erheblichsten Beobachtungen zusammenfassenden Tabellen bestätigen und erläutern auch am übersichtlichsten folgende Haupt-Ergebnisse der Untersuchung:

1. Die strahlende Wärme zeigt in Folge des Zusammentreffens zweier Strahlengruppen unter gewissen Bedingungen ein Verhalten, welches sie in ihren Eigenschaften (z. B. ihrer Fähigkeit, diathermane Körper zu durchdringen) vor und nach dem Zusammentreffen unterscheidet: sie läfst eine Interferenz-Farbe hervortreten.

2. Wird diese an doppelt brechenden, zwischen polarisirende Vorrichtungen, z. B. zwei Nicol'sche Prismen, eingeschalteten Krystallen erzeugt, so geht sie, bei feststehender Krystallplatte, mittelst Drehung des einen Nicols, durch die Farblosigkeit hindurch, in die ihr complementare über.

3. Das Maximum dieser Unterschiede erfolgt, wenn unter Einstellung der Krystallplatte auf den günstigsten Fall, d. i. beim Glimmer auf einen Winkel von 45° zwischen der ursprünglichen Polarisationsebene und der Ebene der optischen Axen des Glimmers, die polarisirenden Vorrichtungen ein Mal parallel, das andere Mal unter 90° gekreuzt sind. Der Uebergang durch die Farblosigkeit tritt bei einer Drehung von 45° der letzteren gegen einander ein. Diejenige Farbennüance, welche bei weiterem Halbiren des Winkelabstandes, d. h. bei 22°,5 für die eine, bei 67°,5 für die ihr complementare Wärmefarbe auftritt, steht fast in der Mitte zwischen der vollen Färbung und der Farblosigkeit, um ein Geringes der letzteren näher. Bei fortgesetzter Drehung der einen polarisirenden Vorrichtung von 90° auf 180° geht entsprechend die complementäre Farbe durch die Farblosigkeit, bei 135°, hindurch wieder in die ursprüngliche über.

4. Bei Drehung der Krystallplatte in ihrer Ebene tritt für parallele Hauptschnitte der Nicol'schen Prismen nur die eine, für rechtwinklig gekreuzte nur die complementare, für unter 45° gestellte Hauptschnitte treten beide Wärmefarben auf.

a) im ersten Falle erscheint die volle Farbe bei Einstellung der Axenebene auf 45° und 135° gegen die Hauptschnitte der Nicols, die Farblosigkeit bei 0° (d. h. beim Zusammenfallen der drei bezeichneten Ebenen), bei 90°, 180°. Die bei den Zwischenwinkeln 22°,5, 67°,5, 112°,5, 157°,5 gleichartig eintretende Farbennüance steht der Farblosigkeit viel näher als die vorbesprochene Uebergangsfarbe bei Drehung der polarisirenden Vorrichtung.

b) im zweiten Falle ändert die complementare Farbe ihren vollen Sättigungsgrad nicht. Sie wird nur durch das Verschwinden der Strahlen selbst unterbrochen, welches bei Einstellung der Axenebene des Krystalls auf 0°, 90°, 180° erfolgt.

c) im dritten Falle tritt die unter *a*) bezeichnete Wärmefarbe in ihrem Maximum und zwar bei Stellung jener Axenebene auf 67°,5 und 157°,5 hervor. Die complemen-

tare bei 22°,5 und 112°,5 zeigt sich nur in einer Farbennüance, welche der Farblosigkeit ebenso nahe steht wie die unter *a*) angedeutete, bei 22°,5, 67°,5, 112°,5, 157°,5 beobachtete Nüance jener ersten Farbe. Die Farblosigkeit fällt auf die Krystallstellungen: 0°, 45°, 90°, 135°, 180°.

5. Die Interferenzfarbe der Wärme ist auch dann feststellbar, wenn die Substanz des doppelt brechenden Krystalls, wie beim Glimmer, nebenbei eine eigene, mit der Dicke zunehmende Absorptionsfarbe an den Wärmestrahlen hervortreten läfst. In ihr ist der Thermochrose ein ganz neues Gebiet aufgeschlossen.

6. Die Wärme- und Licht-Erscheinungen folgen dabei denselben allgemeinen Gesetzen. Jene machen unter diesen auf bisher weniger beachtete oder experimentell nicht mit gleicher Sicherheit bestimmbare Thatsachen aufmerksam. Im Besonderen entspricht das hier ermittelte Verhalten der gesammten, aus unsichtbaren und sichtbaren Strahlen bestehenden Wärme dem des sichtbaren Theiles nicht.

7. Ihrer Intensität nach ist die Wärme, welche durch zwei Nicol'sche Prismen hindurchgeht, deren Hauptschnitte den Winkel φ mit einander bilden, $\cos^2\varphi$ proportional. Danach ist sie z. B. bei einem Winkel von 45° halb so grofs als bei parallelen Hauptschnitten.

8. Nach Einschaltung einer doppelt brechenden Platte zwischen die beiden Nicols ist die Intensität:

$$J = i\,[\cos^2\alpha\cos^2(\varphi-\alpha) + \sin^2\alpha\sin^2(\varphi-\alpha)],$$

wenn i die, beim Parallelismus der Hauptschnitte der Nicols und der Axenebene des Krystalls hindurchgehende Wärme,

α der Winkel zwischen dieser Axenebene und dem Hauptschnitt des polarisirenden Nicols,

φ derjenige zwischen den Hauptschnitten der beiden Nicol'schen Prismen.

Unter den mannigfachen, hier sich vollziehenden Wechseln wären als charakteristische Anhaltepunkte hervorzuheben, wie

1) bei feststehender Krystallplatte und gedrehtem analysirendem Nicol die Intensität erheblich wechseln könne,

z. B. wieder proportional $\cos^2\varphi$, wenn die Axenebene mit dem Hauptschnitt des polarisirenden Nicols zusammenfällt ($\alpha = 0$), oder bei jener Drehung völlig constant bleiben, wenn die Axenebene unter 45°, 135° gegen den Hauptschnitt des polarisirenden Nicols geneigt ist.

2) bei feststehenden Nicols und gedrehter Krystallplatte

a) bei parallelen Hauptschnitten die Stellung der Axenebene auf 0°, 90°, 180° die Intensität i, die Stellung auf 22°,5, 67°,5, 112°,5, 157°,5 $\frac{8}{4}i$, die auf 45° und 135° $\frac{i}{2}$ herbeiführt;

b) bei rechtwinklig gekreuzten Hauptschnitten jene erste Einstellung des Krystalls auf 0°, 90°, 180° keine Wärme, die auf 22°,5, 67°,5, 112°,5, 157,5 $\frac{1}{4}i$, die letztere auf 45° und 135° wieder $\frac{i}{2}$ hindurchläfst;

c) bei unter 45° gerichteten Hauptschnitten für die Stellung der Axenebene auf 0°, 45°, 90°, 135°, 180° die Intensität $\frac{i}{2}$, bei 22°,5, 112°,5 $\frac{3}{4}i$, bei 67°,5 und 157°,5 $\frac{1}{4}i$ auftritt.

9. Alle diese, bis ins Einzelne ermittelten Erscheinungen der Farben und Intensitäten interferirender Wärmestrahlen bestätigen die Annahme transversaler Wellen von verschiedener Länge, durch welche sie vollständig erklärt werden, auch auf diesem Gebiete.

II. *Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung; von A. Töpler.*

Die »Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode«, welche 1864 mit noch zum Theil unvollkommenen Hülfsmitteln von mir ausgeführt und darauf veröffentlicht wurden, versprachen in einzelnen Capiteln der Experimental-Physik eine lohnende Ausbeute. Diese Vermuthung bestätigte sich,

als ich die vorläufig nur aphoristisch mitgetheilten Ergebnisse nachträglich mit Hülfe von wesentlich vollkommneren Apparaten weiter verfolgte. Namentlich mufsten die höchst merkwürdigen, zum Theil verwickelten Phänomene am elektrischen Funken, welche das neue Beobachtungsmittel ans Licht zog, meine Aufmerksamkeit im hohen Grade anregen. Diesen galten daher auch hauptsächlich einige neuere Versuchsreihen, deren Resultate ich, in sofern sie als Ausflufs einer nicht geringen Zahl von Einzelbeobachtungen der theoretischen Interpretationen zugänglich erscheinen, in einigen Abhandlungen veröffentlichen werde. Wenn sich dabei einzelne von den in meinen »Beobachtungen« ausgesprochenen Vermuthungen unter Anwendung verbesserter Hülfsmittel umgestalten mufsten, wenn ferner ein Theil der so mannigfachen, beobachteten Einzelnheiten sich vielleicht noch nicht ganz befriedigend erklären läfst, so tröste ich mich mit der Thatsache, dafs ähnliche Erfahrungen bei jedem neuen Beobachtungszweige gemacht werden dürften.

I. Verbesserter Beobachtungsapparat.

Die Methode der »Schlierenbeobachtung«[1]) erfüllt den Zweck, in scheinbar homogenen, durchsichtigen Medien sehr kleine *Ungleichförmigkeiten* oder *Veränderungen des Brechungsvermögens* unmittelbar sichtbar zu machen, so dafs dadurch gleichzeitig manche der Ursachen, welche solche Ungleichförmigkeiten veranlassen (partielle Veränderungen der Dichte, Temperatur, Elasticität, Bewegungsphänomene etc.) der optischen Beobachtung zugänglich werden. Durch An-

1) Den Namen entlehnte ich der Einfachheit halber dem Umstande, dafs die Methode zugleich als äufserst empfindliches Mittel benutzt wurde, um in Gläsern ungleichförmige Stellen, die sogenannten »Schlieren« mit Sicherheit zu erkennen. In meinen »Vibroskopischen Beobachtungen« Bd. 128 dieser Annalen, Seite 136 wurde einer Anwendung der Methode auf die Analyse singender Flammen erwähnt, desgleichen darauf hingewiesen, dafs Foucault zur Prüfung von sphärischen Spiegeln ein Verfahren einschlug, welches obiger Methode im Princip nahe kommt, ohne von diesem Experimentator zu weiteren wissenschaftlichen Zwekken verwendet zu werden.

bringung mehrerer naheliegender Verbesserungen, namentlich für momentane Beobachtung, hat der hiezu bestimmte optische Apparat, welchen ich kurz »Schlierenapparat« nannte, eine solche Empfindlichkeit erlangt, dafs man jetzt im Stande ist, die von dem schwächsten Funken der Elektrisirmaschine ausgehende Schallwelle in der Luft zu sehen, dafs man sich ferner fast vergeblich nach einem Mittel umsieht, ein absolutes Maafs für diese Empfindlichkeit zu finden, wie unten zu erwähnende Versuche darthun werden. In Folgendem will ich eine Form des Apparates beschreiben, welche selbst bei mäfsigen Dimensionen zu subtilen Uutersuchungen ausreichen dürfte.

Um bei späteren Mittheilungen allen Weitschweifigkeiten und Unklarheiten zu entgehen, sey mir zunächst gestattet, das Princip der Methode noch einmal kurz zu entwickeln und dabei auf einige Punkte nachträglich aufmerksam zu machen.

Fig. 1 Taf. I ist das Schema, welches in schiefer Projection die Stellung der wesentlichsten Theile des Apparates und des Strahlenganges veranschaulichen soll. *abc* sey eine gleichmäfsig erhellte Fläche, beispielsweise von Dreiecksform, wie man sie erhalten könnte, indem eine sogestaltete Oeffnung in einem undurchsichtigen Schirm vor eine hell brennende, grofse Flamme gestellt wird. Die Gestalt der Oeffnung ist im Allgemeinen unwesentlich. Wesentlich ist nur, dafs sie wenigstens von einer Seite möglichst genau gradlinig begränzt sey, und diese grade Grenzlinie sey in unserm Beispiele die horizontale Kante *ab*. Unter obiger Voraussetzung können alle Punkte von *abc* als selbstleuchtend in die Betrachtung eingeführt werden. Eine grofse Linse, vorläufig ohne Fehler irgend welcher Art vorausgesetzt, deren vertikaler Durchschnitt *mn* sey, entwerfe in *ziemlich grofser* Entfernung das reelle Bild *a' b' c'*, wie durch den Gang der Randstrahlen bei *m* und *n* angedeutet ist. Ferner befinde sich *dicht* hinter dem Bilde *a' b' c'* das Objectiv eines nach *mn* gerichteten Fernrohrs (von welchem in der Figur nur der vordere Theil und zwar der Deutlichkeit

halber etwas entfernt von $a'b'c'$ verzeichnet ist) und es sey dieses Fernrohr so eingestellt, dafs ein hinblickendes Auge alle Punkte der Linsenfläche mn deutlich sieht; $m'n'$ sey das umgekehrte Bild der Linse mn im Fernrohr, so dafs m und m' sowohl als n und n' correspondirende Punkte von Gegenstand und Fernrohrbild darstellen. Es möge auf die Linse mn kein anderes Licht, als das von der Fläche abc entsendete auffallen. Endlich sey ein undurchsichtiger Schirm (Diaphragma) BA in der Richtung des Pfeiles so verschiebbar, dafs seine geradlinige, untere Kante sich genau mit der Grenzlinie $b'a'$ parallel bewege, so dafs also das Bild $a'b'c'$ successive verdeckt werden kann, bis die Kante BA genau in die Lage $b'a'$ fällt, so ist leicht einzusehen, dafs bis zu dieser Grenzstellung des Schirmes die Linse mn für das am Fernrohr beobachtende Auge zwar abnehmend hell erscheinen mufs, dafs aber die *ganze* Linse bei jeder beliebigen Stellung des Diaphragma's als eine in allen Theilen gleichförmig erhellte Scheibe erscheinen wird, so lange noch ein Rest des Bildes $a'b'c'$ unverdeckt ist. (Es ist hierbei stillschweigend vorausgesetzt, dafs von dem Einflufs der Lichtabsorption und der Spiegelung in und an der Linse mn abgesehen werden könne.)

Um die Richtigkeit letzterer Behauptung zu erkennen, braucht man nur zu berücksichtigen, dafs jeder Punkt des Bildes $a'b'c'$ gleichmäfsig Strahlen von der ganzen Linse mn empfängt. Wird also durch Vorschiebung des Schirmes AB z. B. zunächst der Punkt c' verdeckt, so fällt der Strahl mc', welcher ja im Fernrohr nach m' gelangte, ganz weg. Das Fernrohrbild mufs also bei m' eine Schwächung erfahren. Allein dasselbe gilt auch für n', da ja bei c' auch der Strahl nc' eine Abblendung erfährt, kurz das Fernrohrbild $m'n'$ wird durch Verdeckung von c' in allen Theilen *gleichmäfsig* dunkler. Dieselbe Schlufsfolgerung gilt aber wie für c', so auch für alle allmählich zugedeckten Punkte von $a'b'c'$, so dafs das runde Fernrohrbild $m'n'$ in der That immer dunkler wird, allein dennoch in jedem Augenblicke einen gleichförmig beleuchteten Kreis darstellt.

Erreicht endlich der Schirm BA die Linie $b'a'$, so wird das Auge einen plötzlichen Uebergang von hell in Dunkel bemerken. Diese Stellung des Diaphragma's AB soll in Uebereinstimmung mit Früherem als »empfindliche Einstellung« bezeichnet werden.

Die eben geschilderten Vorgänge ändern sich nun, wenn in der Linse mn, oder dicht vor oder hinter derselben in dem umgebenden Medium (Luft) die geringste partielle Aenderung des Strahlenganges eintritt. Es bedeute E ein Element der Linsenoberfläche, welches eine Unregelmäfsigkeit im Strahlengange veranlafst. Man stelle sich beispielsweise vor, dieses Element wirke wie ein kleines, sehr spitzes Prisma, das auf die Linsenfläche aufgeklebt und mit seiner brechenden Kante nach m gekehrt ist, so werden die von abc durch E passirenden Strahlen eine nahezu constante Ablenkung erfahren und sich nicht im Bilde $a'b'c'$ vereinigen, sondern ein besonderes Bild $\alpha\beta\gamma$ liefern. Wird also wieder das Diaphragma BA bis zur Linie $b'a'$, (der empfindlichen Einstellung) vorgeschoben, so dringt noch Licht unterhalb $b'a'$ ins Fernrohr, welches Licht sich in demjenigen Punkte e des Fernrohrbildes sammelt, der dem Elemente E der Linse mn entspricht. Man wird hieraus zweierlei erkennen. Zunächst mufs der Punkt e im Fernrohr sehr deutlich zu sehen seyn, weil nach Obigem bei der empfindlichen Einstellung alle übrigen Theile der Linse, also das ganze Gesichtsfeld, dunkel erscheinen. Man hat also den unschätzbaren Vortheil, nicht nur zu erfahren, dafs überhaupt irgendwo bei der Linse mn eine Ablenkung statt gefunden hat, sondern man sieht auch die Stelle, welche die Ablenkung bewirkte, in der allerschärfsten Weise mit ihrer wahren Gestalt und Gröfse. Ferner wird, wenn die Entfernung von mn bis zum Fernrohr ziemlich grofs ist, in der That die *allerkleinste* Winkelgröfse der Ablenkung bei E genügen, um eine Sonderung der regelmäfsigen Strahlen bei der Linie $a'b'$ durch die »empfindliche Einstellung« zu ermöglichen, und somit E als hellen Fleck auf dunklem Grunde zu sehen.

Es bedarf ferner kaum der Erwähnung, dafs die an der

Linsenoberfläche bei E gedachte Ablenkung auch dann denselben Erfolg haben wird, wenn sie in der Glasmasse der Linse, oder in geringer Entfernung vor oder hinter der Linse in der Luft oder einem dort befindlichen, durchsichtigen Medium stattfindet. Man hat nur jedesmal das Fernrohr scharf auf diejenige Vertikalebene einzustellen, in welcher die Ablenkung erfolgt. Die Ablenkung vom regelmäfsigen Strahlengange kann aber innerhalb dieser Medien die mannigfachsten Ursachen haben; es können vorübergehende oder bleibende Ungleichförmigkeiten des optischen Verhaltens seyn. Da es nun bei obiger Betrachtung gleichgültig ist, wo das ablenkende Element E auf der Linsenfläche liegt, so werden alle Punkte, welche eine Ablenkung im Sinne des Dreiecks $\alpha\beta\gamma$, also im Sinne der Schieberbewegung bewirken, bei der empfindlichen Einstellung hell auf dunklem Grund erscheinen, und so entstehen von den verschiedensten Vorgängen in durchsichtigen Medien sehr deutliche Zeichnungen im Fernrohr, deren Gestalt mit der räumlichen Vertheilung jener Vorgänge in innigster Beziehung steht. Als wesentlichste Bedingung für diesen Erfolg sey nochmals der Umstand hervorgehoben, dafs die Ebene des Diaphragma's mit der Bildebene $a'b'c'$ zusammenfällt.

Um nun den Sinn der so entstehenden optischen Bilder übersehen zu können, mögen noch einige Punkte hervorgehoben werden:

1. Zunächst bemerkt man an den auf obigen Wege erhaltenen optischen Bildern Abstufungen der Helligkeit, wie z. B. die bei momentaner Beleuchtung sichtbaren Schallwellen in der Luft sehr zarte Schattirung zeigen. Die Erklärung ist sehr einfach. Denkt man sich nämlich aufser dem Flächenelement E noch ein zweites auf der Linse mn, welches E' heifsen möge, und es bewirke dieses zweite Element an den hindurchlaufenden Strahlen zwar eine Ablenkung in demselben Sinne, allein die Ablenkung bei E' sey stärker, als bei E, so wird aufser dem Dreieck $\alpha\beta\gamma$ noch ein zweites gedacht werden müssen, das gegen $a'b'c'$ noch stärker nach unten verschoben ist, als $\alpha\beta\gamma$. Bei der empfindlichen

Einstellung wird also von dem zweiten Dreieck durch den Schieber ein kleinerer Theil verdeckt werden, als von $\alpha\beta\gamma$. Daraus folgt, dafs E' heller erscheinen mufs, als E. In gleicher Weise wird also bei allen später zu beschreibenden Phänomenen die Zeichnung mancherlei Abstufungen der Helligkeit ergeben, was zur Beurtheilung einer fraglichen Erscheinung sehr wesentlich seyn kann.

2. Diese Schattirung der Bilder wird noch mannigfaltiger durch geeignete Veränderung der Diaphragmenstellung. Man denke sich das Diaphragma BA nur so weit gesenkt, dafs von dem Dreieck $b'a'c'$ noch ein schmaler Streifen übrig bleibt, welcher Licht ins Fernrohr treten läfst, so wird das Gesichtsfeld (das optische Bild $m'n'$) ein gleichmäfsiges Halbdunkel zeigen. Stellt man sich ferner vor, die Ablenkung des prismatisch wirkenden Elementes E geschehe in umgekehrtem Sinne (so dafs also die brechende Kante nach n gekehrt ist), so wird $\alpha\beta\gamma$ gegen $a'b'c'$ aufwärts verschoben seyn, so dafs die Linie $\alpha\beta$ oberhalb $a'b'$ liegt. Alsdann ist es also möglich, dafs alle von E kommenden Strahlen auf den Schirm fallen können; E wird nunmehr dunkel auf lichtem Grunde erscheinen. Es sind bei gewisser Schieberstellung und complicirten Objecten also optische Bilder möglich, welche theilweise heller, theilweise dunkler als der Mittelton des Gesichtsfeldes erscheinen.

3. Aus der bisherigen Discussion kann unmittelbar erkannt werden, dafs bei der in Fig. 1 Taf. I angenommenen Stellung von abc, $a'b'c'$ ferner BA und F nur solche Ablenkungen vom normalen Strahlengange eine Wirkung auf das Fernrohrbild mn haben, welche in einer zur Diaphragmenkante BA senkrechten Ebene statthaben. Denn denkt man sich das prismatisch wirkende Element E so, dafs seine brechende Kante parallel zum Vertical-Schnitte mn, also genau senkrecht auf der Richtung der Linie ab und $a'b'$ steht, so wird das irreguläre Bild $\alpha\beta\gamma$ seitlich gegen $a'b'c'$ verschoben erscheinen, so zwar, dafs die Linie $a'b'$ und $\alpha\beta$ zusammenfallen. Wird also das Diaphragma AB wieder bis zur empfindlichen Stellung vorgeschoben, so verschwinden

$a'b'c'$ und $\alpha\beta\gamma$ gleichzeitig, das heifst: das Element E zeichnet sich im Fernrohr durch Nichts vor den übrigen Punkten des Gesichtsfeldes aus.

Hieraus folgt, dafs, wenn man im Allgemeinen noch unbekannte Ablenkungsvorgänge oder deren Ursachen in der Linse bm oder in der Nähe ihrer Vorder- oder Hinterfläche mittelst der Methode aufsuchen will, man mit einem einzigen Versuche nicht ausreichen wird. Vielmehr wird man im Allgemeinen eine Vorrichtung treffen müssen, um die Grenzlinie $a'b'$ in beliebige Lage vor dem Fernrohr versetzen zu können, und dafs desgleichen die Kante AB des Diaphragmas in entsprechend modificirter Weise und zwar stets parallel zu $b'a'$ vorzuschieben ist. Dafs man dies bei unveränderter Stellung aller übrigen Theile durch Drehung der leuchtenden Fläche abc um die optische Axe des ganzen Apparates und einen zweckmäfsigen Mechanismus der Schiebervorrichtung am Diaphragma erreichen kann, ist selbstredend.

4. Es möchte schon hier am Platze seyn, darauf hinzuweisen, wie man in vielen Fällen zu verfahren habe, um aus der Schattirung eines der optischen Bilder Schlüsse auf die zu Grunde liegenden Ursachen zu machen. Bei der Beobachtung von Schallwellen in der Luft kann beispielsweise die Frage auftreten, ob die dunklen oder die hellen Stellen des Bildes einer Verdichtung oder Verdünnung, oder keiner von beiden entsprechen. Obgleich bei complicirten Objecten die Entscheidung stets einer besonderen Discussion zu unterwerfen ist, ja zuweilen völlig zweifelhaft bleiben kann: so giebt der folgende, naheliegende Fall für viele Beobachtungen eine Richtschnur. Es sey pq in Fig. 1 Taf. I ein Stelle in der Glasmasse, welche um ein Geringes dichter ist als die Umgebung, so wird sie kleine Unregelmäfsigkeiten im Strahlengange veranlassen, selbst wenn ihr eine bestimmte Begränzung fehlt, so dafs sie für das bloſse Auge verborgen bleibt. Das Fernrohrbild ergebe in diesem Falle bei nahezu »empfindlicher« Einstellung des Diaphragma's eine sphäroidische Form jener wohl zu erkennenden Stelle, so ist leicht

zu erkennen, dafs bei der in Fig. 1 Taf. I gezeichneten Anordnung und unter der obigen Voraussetzung der im Fernrohr sichtbare Fleck an der oberen Seite (bei p) hell, bei q aber dunkel erscheinen mufs. Das Umgekehrte würde eintreten, wenn die Dichte der Glasmasse bei pq geringer wäre als in der Umgebung. Die Schattirung würde ebenfalls die Umgekehrte seyn, wenn zufällig eine dichtere Stelle in der Glasmasse etwa die annähernde Form einer Hohl-Linse besäfse. Daraus ergiebt sich als practische Regel das Folgende: Denkt man sich als Beobachter hinter dem Fernrohr stehend, und es sey dieses (wie in der Folge stets vorausgesetzt wird) ein *astronomisches*, also umkehrend, so wird eine auf dem gleichförmig dunkeln oder halbdunkeln Hintergrunde des Sehfeldes beobachtete schattirte Zeichnung in welcher die *hellern Partien der Bewegungsrichtung des Diaphragma's entgegengerichtet* sind, *weniger* stark *brechende* Stellen des untersuchten, durchsichtigen Mediums verrathen, falls man aus anderweitigen Umständen auf *convexe* Formverhältnisse schliefsen kann. Die Umkehr dieser Regel, je nachdem der eine oder andere Factor entgegengesetzten Sinn hat, ergiebt sich von selbst.

Auf diese Weise sind z. B. die Bilder der dem blofsen Auge unsichtbaren Flammenzonen leicht zu interpretiren [1]).

5. Endlich dürfte ohne Erläuterung aus Fig. 1 Taf. I zu ersehen seyn, von welchen Umständen die Empfindlichkeit der Methode am wesentlichsten abhängt. Sie ist um so gröfser, je schärfer das reguläre Bild $a'b'c'$, also je vollkommener die Linse mn ist; ferner ist die Beobachtung um so zuverlässiger, je genauer sich die beiden Linien AB und $a'b'$ bei der empfindlichen Einstellung zur Deckung bringen

1) Ich erwähne an dieser Stelle, dafs bei den Flammenbildern, welche ich in meinen »Beobachtungen« auf Tafel II Fig. 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 gegeben habe, obiger Regel nicht entsprochen ist, wenn man durch ein astronomisches Fernrohr beobachtet. Man hat sich in diesen Figuren alsdann den Pfeil umgekehrt vorzustellen. Alle übrigen Figuren der »Beobachtungen« entsprechen der Regel.

lassen, je genauer sie also zunächst gerade Linien sind. Endlich wächst unter sonst gleichbleibenden Umständen die Empfindlichkeit direct mit dem Abstande des Bildes $a'b'c'$ von dem bei mn befindlichen, durchsichtigen Beobachtungsobject. Bei grofsen Entfernungen hat man durchaus keine Störung durch den Umstand zu befürchten, dafs das ganze Bild $a'b'c'$ nicht mehr auf der Vorderfläche des Fernrohrobjectives Platz hat. Alle obigen Schlüsse bleiben gültig, wenn auch nur ein Theil der Linie $a'b'$ vor der Mitte des Objectivs zur Wirkung kommt.

Ebenso, wie das oben besprochene Verfahren als Prüfungsmittel der Linse mn über ihre Oberflächenbeschaffenheit und die Homogenität der Glasmasse unmittelbar Aufschlufs giebt, so ist auch jeder andere Fehler der Linse auf den ersten Blick zu erkennen. Wie sich namentlich die sphärische und chromatische Abweichung in der Wirkung auf das Fernrohrbild sofort von einander unterscheiden, wurde bereits in meinen »Beobachtungen« (Seite 11 und 12) erörtert. Desgleichen ist an genanntem Orte aus einander gesetzt, wie man sofort am Fernrohrbilde erkennen kann, ob das Diaphragma in der That durch die Ebene des Bildes $a'b'c'$, oder vor oder hinter derselben vorbeigehe.

Bei meinen älteren Beobachtungen wandte ich als leuchtende Flächen bei abc Fig. 1 Taf. I feine, kreisförmige Oeffnungen an, deren optisches Bild ebenfalls durch den Schieber vor dem Fernrohr bis zum äufsersten Rande verdeckt wurde. Obgleich bei solchen Oeffnungen der Mechanismus des Apparates so wie dessen Handhabung etwas einfacher wird, als bei geradliniger Abgränzung der leuchtenden Fläche, so ist nicht zu verkennen, dafs die letztere für sehr schwierige Objecte weitaus gröfsere Empfindlichkeit versprechen mufste. Denn bei kreisförmiger Gestalt der lichtgebenden Oeffnung tangirt die Schieberkante bei der empfindlichen Einstellung das optische Bild nur in einem Punkte. Bei schwierigen Objecten, welche nur bei dieser Einstellung überhaupt gesehen werden, können somit nur sehr wenige irreguläre Strahlen ins Fernrohr gelangen, die

Beobachtungen werden also an Lichtschwäche leiden. In der That wurde ich durch die in Folgendem genauer beschriebene Anordnung des Apparates auf manche Einzelnheiten aufmerksam, welche meinen älteren Beobachtungen vollständig entgangen waren.

Anordnung des Apparates für constante Beleuchtung. Unter den verschiedenen Formen, in welcher der »Schlierenapparat« bis jetzt ausgeführt wurde, dürfte die in Fig. 2 und 3 verzeichnete, die bequemste und zu allen vorkommenden Zwecken tauglichste seyn[1]). Ein genau gearbeitetes Stahlprisma xy Fig. 2 Taf. I kann in einer Hülse s so fest geklemmt werden, dafs es sich auf einem soliden Stativ S vertikal um das Gelenk G und horizontal um H drehen läfst. An dem Stativ ist aufserdem eine Triebstange mit Kurbel so angebracht, dafs das Prisma sammt den Gelenken gehoben und gesenkt werden kann. Auf dem Prisma schieben sich nun verschiedene Hülsen l, t, m, v, welche sowohl durch inwendig angebrachte Federn, als durch Klemmschrauben eine geradlinige Führung der auf den Hülsen befestigten Theile gestatten. Zunächst trägt die Hülse l eine vertikal verstellbare Gaslampe L mit doppeltem Luftzug. Den Glasschornstein der Lampe umfängt ein weiter, innen mit weifser Thonmasse bekleideter Metallcylinder, welcher an der Stelle der hellsten Lichtentwickelung ein horizontales Ansatzrohr z trägt. Dieses entsendet somit in horizontaler Richtung ein sehr gleichmäfsiges Licht, während störendes Nebenlicht ziemlich vollständig ausgeschlossen ist. Die zweite Hülse t trägt einen innen geschwärzten Metalltubus T. An demselben befindet sich eine drehbare Scheibe i, deren centrale, etwa 10 Mm. weite, kreisförmige Durchbohrung dicht vor L aufgestellt werden kann. Vor der Durchbohrung läfst sich ein kleiner Stahlschieber mittelst einer Mikrometerschraube senkrecht zur optischen Axe des Appara-

1) Im Folgenden ist ein Apparat beschrieben, welchen Weegmann & Wesselhöft in Riga für die diesjährige Ausstellung in Paris anfertigten und dessen Leistungen sehr schwierige Proben mit Erfolg bestanden haben.

tes verschieben. Die vor der Oeffnung befindliche Kante des Schiebers ist mit aller möglichen Genauigkeit und Schärfe geradlinig geschliffen. Man ersieht, dafs der vom Schieber freigelassene Theil in der Richtung gegen *M* hin als ein leuchtendes Kreissegment betrachtet werden kann, dessen gerade Seitenlinie in verschiedenen Lagen zu bringen ist. *T* und *L* bilden den »Illuminator«. Eine dritte Hülse *m* trägt auf einem soliden Ständer das Linsensystem *MN*. Dieses System ist ein achromatisches Doppelobjectiv, ähnlich wie es bei einer gröfseren *camera obscura* für photographische Zwecke benutzt zu werden pflegt. Es wird in der Folge »Hauptlinsensystem« genannt werden. Seine Entfernung vom Tubus *T* ist so zu bemessen, dafs sich die Oeffnung in der Scheibe *i* etwas aufserhalb der Gesammt-Brennweite von *MN* befindet, da von jener Oeffnung in ziemlich grofser Entfernung ein reelles Bild erzeugt werden soll. Aus demselben Grunde ist zu ersehen, dafs, wenn man ein Objectiv einer gewöhnlichen *camera* anwendet, diejenige Linse nach *T* gerichtet seyn mufs, welche in der camera obscura nach Innen gewendet ist. Bei den später zu erwähnenden Versuchen war *MN* ein Objectiv von ganz exquisiter Güte und Reinheit. Dasselbe hatte 4½ Zoll Oeffnung und 26 Zoll Focalweite. Die gröbere Verschiebung des Systems geschieht durch die Hülse *m*, die feinere jedoch mittelst eines besonderen Triebes *n*. Vor der Linse *N* werden die durchsichtigen Objecte aufgestellt oder die Phänomene in Flüssigkeiten oder Gasen beobachtet. Für manche Versuche ist ein verstellbares Tischchen *V* auf der Hülse *v* sehr bequem. Aufserdem gehören zum Apparate noch verschiedene Klemmvorrichtungen, welche an Stelle von *V* aufgeschraubt werden können. Ferner können vor der Linse *M* verschiedene Blendungen mit centraler Oeffnung eingesetzt werden, um für gewisse Zwecke mit schmäleren Strahlenkegeln experimentiren zu können.

Der zur Beobachtung bestimmte Theil des Apparates, der »Analysator« ist durch Fig. 3 dargestellt. Derselbe unterscheidet sich von seiner früheren Form durch einen Me-

chanismus zur genauen Herstellung des Parallelismus zwischen der wirksamen Schieberkante und dem geradlinigen Rande des von ℓ herstammenden optischen Bildes. Der »Analysator« wird in einer Entfernung von 10 bis 20 Fuſs von der Linsenöffnung N aufgestellt. Auf einem möglichst soliden Stativ h ist ein gabelförmiger Halter bei g vertikal und horizontal drehbar. Von dem einen Arme wird das (astronomische) Fernrohr Fo von 15maliger Vergröſserung durch die Hülse H getragen und läſst sich in dieser so weit verschieben, daſs das Objectiv sehr nahe an der hinteren Seite der groſsen Metallscheibe A steht. Diese Scheibe ist auf der vorderen (nach N gekehrten) Seite mit einem weiſsen Ueberzuge versehen. Eine centrale Durchbohrung von dem Durchmesser des Fernrohrobjectivs läſst die Lichtstrahlen ungehindert auf letzteres gelangen. Auf der hinteren Seite von A schiebt sich ein Diaphragma d von Stahlblech (siehe die punctirten Linien), dessen untere Kante möglichst sauber geradlinig geschliffen ist. Eine feine Bewegung des Schiebers ist durch die Mikrometerschraube w vermittelt. Die Scheibe A sammt Schiebervorrichtung ist nun um ihre centrale Oeffnung drehbar. Es sitzt nämlich auf der Mitte der Scheibe ein kurzer, vorn offener Tubus r, welcher von zwei Ringen a und b lose umschlossen wird. Von diesen ist a mit dem Stativ durch p fest verbunden. Man kann also der wirksamen Kante des Diaphragma's d vor dem Fernrohr jede gewünschte Lage geben. Hat man dies für einen bestimmten Zweck annähernd mit der Hand erreicht, so zieht man die Klemmschraube c an und bewirkt dadurch eine feste Verbindung zwischen A, dem Ringe b und einem Hebelarme f, dessen unteres Ende in der Gabel k zwischen einer Feder und der Spitze einer Mikrometerschraube spielt. Durch Handhabung der letzteren kann also noch eine feine Drehung von A bis zur gewünschten Lage bewirkt werden. Man sieht, daſs durch diesen Mechanismus allen Bedingungen genügt werden kann, welche oben als für eine empfindliche Einstellung nothwendig erkannt wurden.

Was nun die Einstellung des Apparates betrifft, so ist dieselbe sehr rasch und sicher zu bewirken. Die Stative sind an einer solchen Stelle des Beobachtungslocales aufzustellen, wo durch Elasticität des Fufsbodens keine Vibrationen oder Schwankungen möglich sind. Durch die Gelenke *GH* und *gh* Fig. 2 und 3 Taf. I kann die gegenseitige Stellung der beiden Theile leicht so regulirt werden, dafs auf der Linse *N*, von *o* aus gesehen, keine Spiegelbilder von seitlichem Tageslichte erscheinen. Wird nun die Lampe vor *i* aufgestellt, so wird man auf der weifsen Vorderfläche von *A* das undeutliche, vergröfserte Bild des Kreissegmentes bei *i* erblicken. Durch entsprechende Drehung des Prisma's *xy* kann nun dieses Bild in eine solche Lage gebracht werden, dafs die gerade Begränzungslinie des hellen Kreissegmentes die Oeffnung *r* durchschneidet. Man handhabt die Mikrometerschraube bei *i* so lange, bis *r* möglichst central von der Gränzlinie durchschnitten wird. (Bei der in den Figuren 2 und 3 angenommenen Lage würde alsdann die convexe Seite des hellen Bildes auf *A* nach oben gekehrt seyn.) Eine Correction der Linsenstellung bei *m* und *n* genügt, um dem Bilde, namentlich seiner geraden Gränzlinie, die möglichste Schärfe zu geben. Da die Metallscheibe *A* dünn ist, da ferner die bilderzeugenden Strahlenkegel sehr spitz sind, so ist ohne Fehler anzunehmen, dafs wenn die Schärfe des Bildes auf *A* constatirt ist, der in die Oeffnung *r* fallende Theil in der Ebene des Diaphragma's oder des Fernrohrobjectives ebenfalls scharf begränzt seyn wird. Das Objectiv wird also auf der einen (in unserem Falle oberen) Hälfte Licht erhalten, die Linse *N* erscheint durchs Ocular betrachtet blendend hell.

Senkt man nun das Diaphragma *d*, so wird im Allgemeinen seine untere, gerade Kante nicht mit der geraden Grenzlinie des Lichtes auf dem Objectiv parallel seyn, was man erkennt, wenn man durch die Schraube *w* eine Coïncidenz zu erreichen sucht. Eine Drehung von *A* wird zu Hülfe genommen werden müssen Es giebt jedoch ein einfaches Mittel, um diese wesentlichste Correction mit grofser

Schärfe vorzunehmen. Bekanntlich entwirft das Ocular aufserhalb des Fernrohrs an der Stelle, wo bei der Beobachtung das Auge aufzupflanzen ist, ein reelles, verkleinertes Bild des Objectivs. Nähert man sich diesem mit einer sehr starken Lupe, so sieht man in unserem Falle einen scharf begränzten Halbkreis, welcher bei Handhabung der Schraube *w* von der convexen Seite her allmählich verschwindet, so dafs nur eine Lichtlinie übrig bleibt. Auch diese mufs, wenn die wirksame Kante des Diaphragmas die richtige Lage hat, zuletzt plötzlich und zwar in allen Punkten absolut gleichzeitig verschwinden. Sollte dies nicht der Fall seyn, sondern das Verschwinden von einem Ende der Lichtlinie zum andern fortschreiten, so mufs die Schraube bei *k* zu Hülfe genommen werden. Man wird erkennen, dafs diese letzte Correction nicht allein als solche äufserst zuverlässig, sondern dafs sie auch ein sicheres Mittel ist, die geradlinige Beschaffenheit der Schieberkanten bei *i* und *d* zu controliren.

Ist der ganze Apparat einmal nach obiger Weise hergerichtet, so hat man bei allen Versuchen nur gelegentlich die Lage der Diaphragmenkanten bei *i* und *A* zu ändern. Es ist hierzu also Nichts weiter nöthig, als eine Drehung der Scheiben *i* und *A* um ihre Mittelpunkte und Wiederholung der zuletzt besprochenen Correction.

Apparat für momentane Beleuchtung. Für gewisse Versuche läfst sich die Illuminator-Scheibe *i* von ihrem Tubus entfernen und durch andere Scheiben mit kleinen, centralen, kreisförmigen Oeffnungen ersetzen. Bei den Versuchen jedoch, welche den Zweck haben, sehr rasche Veränderungen in durchsichtigen Medien zu studiren, wie es z. B. bei Sichtbarmachung von Schallwellen der Fall ist, hat der Illuminator eine andere Einrichtung. Als Lichtquelle dabei dient, wie bei meinen älteren Beobachtungen, der elektrische Funke einer kleinen leydener Flasche, jedoch ist die Entladungsvorrichtung zu Gunsten der optischen Wirkung wesentlich verändert worden. Fig. 4 Taf. I giebt einen Durchschnitt in etwas gröfserem Maafsstabe. Das Rohr *m'* pafst

an der Stelle von *i* (Fig. 2) in den Hals des Tubus *T* und kann darin mit leichter Reibung gedreht werden. Auf das Rohr *m'* ist eine Scheibe *P* (Fig. 4) aufgelöthet; auf ihr bewegen sich zwei Schlitten *h'* und *k'* zwischen Führungen mitttelst der Schrauben *e'* und *f'*. Diese Theile bilden mit den Entladerkugeln *a'* und *b'* und ihren Glassäulen ein gewöhnliches Funkenmikrometer. Zu gewissen Zwecken sind Theilungen mit Nonien an den Schlitten angebracht, desgleichen ist jede Entladerkugel um eine Axe drehbar, um die den Funken exponirten Theile der Oberfläche auswechseln zu können; *c'* und *d'* sind Klemmschrauben zur Aufnahme von Drähten, welche zur leydener Flasche führen. Damit nun auch beim elektrischen Funken eine »empfindliche Einstellung« am Analysator möglich sey, mufs das Funkenmikrometer so gestellt werden, dafs die kürzeste Entfernung der Entladerkugeln (der Weg des Funkens) senkrecht zur wirksamen Kante des Schiebers am Analysator stehe. Dies ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, dafs das Licht des Funkens (siehe Fig. 5) nur an den Enden desselben und zwar durch die Kugeln *a'* und *b'* scharf abgegrenzt ist. Man wird also im optischen Bilde die Kante *AB* des Diaphragmas in der Richtung der Pfeile (Fig. 5) vorzuschieben haben, und zwar bis zur Berührung mit dem optischen Bilde der einen Entladerkungel, etwa *a'*. Es ist aber hiermit noch nicht der höchste Grad der Empfindlichkeit erreicht, denn, hat man auch in Fig. 5 Taf. I das ganze Funkenbild bis zum Ende verdeckt, so kann doch noch störendes Licht durch Reflexion von der nicht verdeckten Entladerkugel ins Fernrohr gelangen, wie der Gang eines bei *o* etwa auffallenden Strahles zeigt. Die Kugel ist glänzend hell in der nächsten Umgebung des Funkens. Bei der Beobachtung von Schallwellen und ähnlichen Phänomenen nach meinen früheren Angaben mittelst eines einfachen Kugelentladers ist es daher allen Beobachtern, welche die Versuche wiederholten, aufgefallen, dafs über das Gesichtsfeld eine störende Helligkeit verbreitet bleibt.

Um diese zu beseitigen, kann man am einfachsten die

Entladerkugeln schwärzen. Allein auch dies ist für sehr feine Beobachtungen nicht ausreichend. Desgleichen ist eine modificirte Form der Entladerkugeln aus manchen Gründen unvortheilhaft. Vollständig erreicht man den Zweck durch folgendes Mittel. In Fig. 4 Taf. I denke man sich den Tubus m' bei der Oeffnung n' zur Hälfte mit einem undurchsichtigen Metallblech verdeckt, dessen geradlinige Kante durch den Mittelpunkt der Oeffnung geht. Schaltet man nun zwischen n' und die Kugeln $a\,b$ noch ein kleines Linsensystem g' von kurzer Brennweite ein, so ist die Stellung der Kugeln leicht so zu reguliren, dafs ein umgekehrtes Funkenbild gerade an der Kante von n' erscheint und das Bild der einen Entladerkugel (b) vollständig durch n' verdeckt wird. Dieses Funkenbild wird nun als Lichtquelle im Illuminator benutzt; es dient die scharfe Kante von n' und nicht das natürliche Ende des Funkens zur Herstellung der empfindlichen Einstellung. Hieraus ist ohne Weiteres ersichtlich, dafs die Linsen g' durchaus nicht achromatisch oder überhaupt sehr vollkommen zu seyn brauchen. Natürlich ist nun das Funkenbild auf der weifsen Vorderfläche des Analysators ein aufrechtes.

Die Handhabung dieser Vorrichtung könnte auf den ersten Blick unbequem erscheinen. Sie ist aber in der Praxis äufserst einfach. Zur Erreichung der empfindlichen Einstellung befolge man folgendes Verfahren, welches ohne Erläuterung verständlich seyn dürfte:

1) Man denke sich die ganze Vorrichtung mit dem Rohre m' in den Hals des Tubus T Fig. 2 an die Stelle von i geschoben. Alsdann placire man die brennende Lampe L dicht bei den Entladerkugeln. Sofort zeigt sich auf der weifsen Scheibe des Analysators das dunkle Schattenbild der Entladerkugeln und der Kante n', beides noch undeutlich. Das Ansehen des Bildes wird ungefähr das der Fig. 6 seyn, wo die Buchstaben denen der Fig. 4 entsprechen.
2) In diesem Bilde Fig. 6 corrigirt man nun zunächst die Schärfe der Grenzlinie $n'n'$ und hierauf die der Kugel

a' (wenn b' verdeckt seyn sollte). Die erste Operation beschränkt sich auf eine Verschiebung des Systems MN (Fig. 2), die zweite auf das System g' (Fig. 4).

3) Kehren wir noch einmal zu Fig. 6 zurück, so ist die Stellung der Kugelbilder (mittelst der Schlitten am Entlader) so zu reguliren, dafs b' gerade vom Schattenbilde $n'n'$ vollständig bedeckt ist. Man kann alsdann die Kugel a' oder deren Bild beliebig nähern und entfernen und somit beim Versuche Funken von beliebig kleiner Schlagweite zur Wirkung kommen lassen, wenn es erforderlich ist.

4) Bevor man das Lampenlicht entfernt, benutzt man das Schattenbild Fig. 6 noch dazu, um die Correctionen am Analysator vorzunehmen. Dieser wird in eine solche Stellung gebracht, dafs $n'n'$ die Oeffnung des Objectivs durchschneidet, und hierauf wird das Diaphragma vor dem Fernrohr wie oben gedreht, so dafs die wirksame Kante bei dem Vorschieben derselben in der Richtung der Pfeile mit der Grenzlinie $n'n'$ genau zur Deckung kommt. Erst dann entfernt man die Lampe und verbindet den Entlader mit einer geeigneten Elektricitätsquelle, um die Beobachtung anzustellen.

Es ist selbstredend, dafs man von der aufgezählten Reihe von Correctionen bei einer zusammenhängenden Versuchsreihe nur die letzte gelegentlich zu wiederholen hat. Im Uebrigen ist die ganze Justirung des Apparates in wenigen Minuten vollendet, wenn man nach obigen Angaben verfährt. Darf man voraussetzen, dafs alle in der optischen Axe auf einander folgenden Theile des Apparates vom Mechaniker richtig centrirt sind (eine Voraussetzung, von deren Richtigkeit man sich durch dieselben Hülfsmittel, welche für die übrigen optischen Instrumente Anwendung finden, zu überzeugen hat), so giebt das Aussehen des Gesichtsfeldes bei der empfindlichen Einstellung Aufschlufs über gewisse Fehler in den Linsen oder der Aufstellung des Apparates.

Nur bei absoluter Fehlerlosigkeit bildet das Sehfeld bei jeder Stellung des Diaphragmas eine gleichförmig erhellte Scheibe, welche in allen Punkten gleichzeitig dunkel wird. Eine partielle Verdunkelung deutet auf sphärische oder chromatische Abweichung des Hauptlinsensystems, oder auf den Umstand, dafs die wirksame Diaphragmenkante nicht in der Bildebene liegt, oder endlich auf Ungleichförmigkeiten (Schlieren) in der Glasmasse oder Unvollkommenheiten in der Oberflächenbeschaffenheit der Linsen. Wie diese verschiedenen Fehler sofort von einander unterschieden werden können, das dürfte in meinen »Beobachtungen« (S. 4 bis 17) genügend erläutert seyn. Nur bemerke ich, dafs Fehler im Schliff der Hauptlinsen gewöhnlich als dunkle oder helle Stücke von oft concentrischen Kreislinien erscheinen, während die Schlieren stets unregelmäfsige Gestalt haben. Die chromatische Correction des Hauptlinsensystems kann bekanntlich nie vollständig seyn, weshalb die »empfindliche Einstellung« sich auch dadurch kennzeichnet, dafs das Gesichtsfeld in diesem Augenblicke aus zwei verschieden gefärbten Hälften besteht, deren Färbung entgegengesetzten Stellen des Spectrums entspricht.

Beugungsphänomene sind insofern charakteristisch, als sie bei der empfindlichen Einstellung die Ränder aller undurchsichtigen Körper, die zufällig oder absichtlich vor den Hauptlinsen sich befinden, hellglänzend machen. Daher zeigen sich Staubtheilchen stets als hellstrahlende Pünktchen. (Das Nähere über den Einfluſs der Beugungsphänomene siehe Seite 26 und 27 der »Beobachtungen«.)

II. Einige Versuche über die Empfindlichkeit der Beobachtungsmethode.

Schon aus dem Princip des in Vorhergehendem erläuterten Beobachtungsverfahrens geht hervor, dafs dasselbe an Empfindlichkeit wohl kaum von irgend einem anderen optischen Hülfsmittel übertroffen oder erreicht werden dürfte. Auf Seite 19 und 20 meiner »Beobachtungen« leitete ich aus einigen Versuchen mit erwärmter Luft das Resultat ab, dafs, wenn ein Theil der vor dem Hauptlinsensystem befind-

lichen Luft in ihrem Brechungsexponenten auch nur um ein Milliontel geändert wird, im Fernrohr ganz zuverlässig ein Bild der partiell erwärmten Luftmasse mit ihren eigenthümlichen, flammenartigen Bewegungserscheinungen auftritt. Es wurde an jener Stelle bemerkt, dafs die Empfindlichkeit wahrscheinlich noch viel gröfser seyn müsse, weil die Temperaturveränderungen nicht in der Luft, sondern nur an den Körper gemessen werden konnte, von dem die Lufterwärmung ausging. Folgender Versuch lehrt, dafs die Empfindlichkeit des von mir benutzten Apparates in der That weiter reicht, als die gewöhnlichen Hülfsmittel, mit denen partielle Dichtigkeits- oder Temperaturveränderungen gemessen werden können.

Läfst man eine Salzlösung in einem Gefäfs mit planen, parallelen Glaswänden, welches in den Apparat eingeschaltet ist, mit destillirten Wasser zusammenfliefsen, so sieht man bekanntlich schon mit blofsem Auge, bevor die vollkommene Mischung hergestellt ist, die heterogene Beschaffenheit der bewegten Flüssigkeit, falls die Concentration der Salzlösung erheblich war. Für den optischen Apparat ist diefs Phänomen natürlich ein sehr bequemes Object und ich dachte die Empfindlichkeit dadurch bestimmen zu können, dafs ich nach bekanntem Verhältnifs successive verdünnte Salzlösungen zur Anwendung brächte, bis jede sichtbare Mischungsbewegung verschwände.

Zu solchen und anderen Versuchen mit Flüssigkeiten bediene ich mich eines Glastroges, welcher auch zu Absorptions-Versuchen etc. häufig in Anwendung ist. Ein Stück eines dickwandigen Glascylinders *a* Fig. 7 ist mit seinen abgeschliffenen Rändern zwischen zwei planen Glasplatten *b* und *c* eingeklemmt, so dafs er ein oben offenes Gefäfs von kreisförmigem Querschnitt und rechteckigen Längschnitt bildet. Die möglichst schlierenfreien Platten *b* und *c* werden durch federnde Klemmen, welche in der Zeichnung fehlen, mit hinreichendem Drucke auf die kreisförmigen Ränder von *a* gepreſst. Obgleich es auf diese Weise allerdings leicht gelingt, für alle Flüssigkeiten einen dichten

Verschluſs zu erzielen, so ist es doch unmöglich, den Parallelismus der abgeschliffenen Cylinderränder so genau herzustellen, daſs nicht die eingeschlossene Flüssigkeit ein Prisma von mehr oder weniger spitzen Winkeln bildet. Die Unbequemlichkeit, welche hieraus für die Anwendung im optischen Apparat entspringt, läſst sich sehr leicht beseitigen, wenn man das Hauptlinsensystem soweit abblendet, daſs nur Lichtstrahlen durch die Flüssigkeit und nicht nebenbei durch die Luft gehen, und wenn dann erst die empfindliche Einstellung am Analysator corrigirt wird. Selbst bei genau paralleler Begrenzung der Flüssigkeitsschicht wäre übrigens eine solche Correction nöthig, da ja durch eine eingeschaltete, dicke Platte eines stärker als luftbrechenden Körpers die Bildebene in ähnlicher Weise verändert wird, wie es beim Mikroskop durch Anwendung der Deckgläser geschieht.

Der obige Versuch wurde nun folgendermaſsen ausgeführt. Nachdem der Trog *a* auf das Tischchen nahe vor der Mitte des Hauptlinsensystems aufgestellt und zum Theil mit destillirtem Wasser gefüllt worden war, wurde ein ebenfalls mit destillirtem Wasser gefüllter Heber *d* (Fig. 8 Taf I) mit dem einen Schenkel in *a*, mit dem andern in ein nebenstehendes Gefäſs *e* getaucht. War der Heber selbstständig unterstützt, so konnte man durch Hebung des Gefäſses *e* ein Ueberflieſsen der Flüssigkeiten nach *a* bewirken. Es fand sich nun, *daſs in a stets Bewegungserscheinungen gesehen wurden, wenn auch in beiden Gefäſsen nur Wasser war.* Selbst dann als die Dimensionen von *e* so gewählt wurden, daſs die Verdunstungsfläche zu Anfang des Versuchs gleich der bei *a* war, zeigte sich der ausflieſsende Strahl vor der Heberöffnung, also Wasser in Wasser, wenn nur die Bewegung nicht zu langsam war. Man könnte wohl eine Erklärung in einer Erwärmung der Flüssigkeit durch Reibung im Heber finden, aber jedenfalls zeigt der Versuch, auf welche Schwierigkeiten eine absolute Bestimmung der Empfindlichkeit dieses sensiblen Beobachtungsverfahrens stöſst.

Daſs die durch Verdunstung bewirkte Abkühlung leicht

in der Flüssigkeit gesehen wird, ist selbstredend. Man braucht nur den mit Wasser gefüllten Trog Fig. 7 von der Seite her anzufachen, so dafs an der Flüssigkeitsoberfläche Luftbewegung stattfindet. Sofort sieht man, wie sich im Troge dicke Massen von der Oberfläche aus zu Boden senken. Bei längerer Dauer stellt sich ein regelmäfsiger Wirbel her, an den Wänden abwärts, in der Mitte aufwärts gerichtet. Es genügt übrigens schon, die Flüssigkeitsoberfläche durch Umrühren mit einem Glasstabe zu stören, um die erkalteten Wassertheile in der Flüssigkeit zu sehen. Folgender Versuch zeigt, wie gering die sichtbare Temperaturdifferenz hierbei zu seyn braucht. Stellt man einen dünnen Glasstab in den Trog und wartet, bis das Aussehen des Wassers ganz homogen geworden ist, und zieht man alsdann schnell den Glasstab senkrecht heraus, so wird gewöhnlich ein Wassertropfen, gleich nachdem das Ende des Stabes die Flüssigkeit verlassen hat, von diesem abfliefsen und zurückfallen. Man sieht nun diesen Tropfen mitten in der Flüssigkeit fast bis auf den Boden mit abnehmender Geschwindigkeit niedersinken, bis er sich zuletzt gleichsam wie ein Wölkchen auflöst.

Läfst man einen Tropfen Alkohol auf das Wasser fallen so sieht man im ersten Augenblicke an der Oberfläche eine heftige Bewegung. Es schlingen sich fadenartige Streifen unregelmäfsig durcheinander. Diese fliefsen allmählich zu einer deutlich unterscheidbaren Schicht zusammen, welche langsam an Dicke zu, an Deutlichkeit der Begrenzung abnimmt, um erst nach vielen Stunden zu verschwinden, wenn die Flüssigkeit nicht erschüttert wird.

Um zum Schlufs ein Bild von dem Aussehen einer derartigen Erscheinung sammt den begleitenden Beugungsphänomenen zu geben, stellt Fig. 1 Taf. II möglichst getreu das Ansehen des Gesichtsfeldes dar, wenn man in den Glastrog auf Wasser eine nicht zu dicke Schicht Aether gieſst. Die Figur ist ohne Erläuterung verständlich. Man sieht in der Luft über und um den Trog die diffundirenden Aetherdämpfe, im Aether selbst die lebhafteste Bewegung durch Verdun-

stungskälte, indem sich von der Oberfläche stets tropfenartige Massen hernieder ziehen, um sich über dem Wasser anzusammeln. Im Wasser selbst ist eine lebhafte Schlierenbildung von anderem Ansehen zu bemerken, welche sowohl durch die mitgetheilte Temperaturerniedrigung, als die Diffusion des Aethers entsteht. Die hellen Ränder des Glasapparates sind Folgen der Beugung. Der durch die Figur geführte Pfeil deutet die Richtung an, in welcher bei der Beobachtung die wirksame Kante des Analysatordiaphragmas vorgeschoben wurde, natürlich vom Beobachter ausgerechnet und mit Rücksicht auf die Umkehr des Bildes. Ich bemerke ausdrücklich, dafs in allen folgenden Figuren der Pfeil dieselbe Bedeutung haben soll.

Im Anschlufs behalte ich mir zunächst eine Mittheilung über die am elektrischen Funken beobachteten Phänomene vor.

III. *Beiträge zur chemischen Statik;* *von Dr. Leopold Pfaundler.*

Die Theorie, welche ich in dieser Abhandlung entwickeln will, scheint mir geeignet, eine Erklärung für einige chemische Thatsachen zu liefern, für welche bisher keine genügende Hypothese aufgefunden werden konnte.

Zu diesen Thatsachen gehören die Erscheinungen der *Dissociation*, der sogen. *Massenwirkung*, der *reciproken* und der *prädisponirenden Affinität*, der *Gleichgewichtszustände zwischen entgegengesetzten Reactionen* und einige andere verwandte Erscheinungen.

Ich wende mich zuerst zur

I. Theorie des Dissociationserscheinungen.

Die Beobachtung gewisser Ausnahmen vom Dampfdichtengesetze hat zunächst die Hypothese veranlafst, dafs jene

Verbindungen, welche eine solche Ausnahme zeigen, im Dampfzustande zerfallen. Die zahlreichen Versuche von Sainte-Claire Deville, Pebal, Würtz, Wanklyn und Robinson und Than haben jene von Hermann Kopp, Canizzaro und Kekulé vorgeschlagene Hypothese bestätigt. Sie bewiesen aber auch zugleich, dafs dieses Zerfallen oft kein vollständiges ist, vielmehr innerhalb weiter Temperaturgrenzungen nun *theilweise* stattfindet, so zwar, dafs innerhalb dieses Intervalles jedem Temperaturgrade ein anderer Grad der Zersetzung entspricht.

Die Mehrzahl der Chemiker erblickt in dem Statthaben dieser partiellen Zersetzung einen ganz genügenden Erklärungsgrund für die Unregelmäfsigkeiten in dem Dampfdichten. *Diese theilweise Zersetzung selbst ist aber damit noch nicht erklärt.*

Nach meiner Ansicht kann man sich über den Zustand einer Verbindung AB, deren Dampf bereits begonnen hat, sich zu zerlegen, folgende zwei wesentlich verschiedene Vorstellungen bilden. *Entweder* erfahren *alle* Moleküle AB eine *gleiche* Veränderung (Lockerung ihres Zusammenhangs, Vergröfserung der Distanz ihrer Bestandtheile) und gehen dadurch in einen Zustand über, der zwischen dem ursprünglichen und dem des gänzlichen Zerfalles liegt; *oder* es trifft die Veränderung die einzelnen Moleküle *ungleich*, indem z. B. *ein Theil* derselben ganz zerfällt, während die übrigen unzersetzt bleiben.

Die erstere Annahme scheint auf den ersten Blick mehr Wahrscheinlichkeit zu haben, als die zweite, allein sie ist unvereinbar mit den Ergebnissen der Versuche von Deville, Pebal und Würtz. Wenn es auch möglich wäre, eine Vergröfserung des Dampfvolumens aus einer erfolgten Lokkerung des Zusammenhanges zwischen den Theilen A und B zu erklären, so wäre doch nicht einzusehen, wie nach erfolgter Abkühlung etwas Anderes als eine vollständige Wiederherstellung der ursprünglichen Verbindung erfolgen könnte. Ebensowenig wäre in diesem Falle eine Spaltung durch Diffusion begreiflich. Endlich müfste auch bei die-

sem Vorgange der letzte Uebergang aus dem Zustande der durch die steigende Temperatur auf's Höchste gesteigerten Lockerung in den Zustand der vollständigen Trennung ein sprungweiser seyn, während die Erfahrung einen continuirlichen Uebergang der Dampfdichten erkennen läfst.

Die zweite Annahme erklärt vollständig die beobachteten Thatsachen, aber sie enthält Etwas; was sich schwer vorstellen läfst. Man kann sich nicht recht denken, warum bei *derselben* Temperatur, bei der die eine Anzahl der einander offenbar gleichen Moleküle zerfallen mufs, die übrige Menge derselben unzerlegt bleiben könne. Wenn es die Temperatur ist, in Folge welcher sie zerfallen, diese aber für alle dieselbe ist, so müssen, da gleiche Ursachen gleiche Wirkungen haben, alle dieselbe Veränderung erleiden.

Diese Schwierigkeit zu beseitigen, will ich nun versuchen. Es wird sich zeigen, dafs es nicht an der Richtigkeit des Schlufssatzes, sondern an der der Prämisse fehlt.

Deville hat bereits die Analogie hervorgehoben[1]), welche zwischen der partiellen Zersetzung von Verbindungen unterhalb der eigentlichen Zersetzungstemperatur und der Verdampfung der Flüssigkeiten unterhalb der Siedetemperatur vorhanden ist. Dieser nämliche Gedanke war mir beim Lesen der Abhandlung von Clausius: »Ueber die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen«[2]) gekommen und hatte mich veranlafst, zu untersuchen, ob nicht in Folge eben dieser Aehnlichkeit der Erscheinungen auch eine ähnliche Hypothese, wie jene, mit welcher Clausius die Verdampfung erklärt hat, geeignet wäre, die Dissociation zu erklären. Ich fand nun seine Hypothese auf eine gewisse Klasse von Dissociationsvorgängen ohne Weiteres anwendbar. Für die Dissociation der Dämpfe hingegen läfst sich dieselbe zwar unmittelbar nicht verwenden; es ist aber leicht, mit Benutzung desselben Grundgedankens eine wei-

1) Ich entnehme dies dem Auszuge seiner Abhandlung »Ueber Dissociation in homogenen Flammen« im chem. Centralblatt 1865 S. 662, da mir die Originalabhandlung leider nicht zu Gebote steht.

2) Diese Annalen Bd. 100, S. 353.

tere Hypothese zu construiren, welche auch diese Erscheinungen, wie mir scheint, vollständig erklärt.

Betrachten wir zunächst den Vorgang der Verdampfung und die Erklärung derselben nach Clausius.

Wenn man in einem geschlossenen Raume eine Flüssigkeit erwärmt, so verdampft ein Theil derselben, d. h. es geht von den an der Oberfläche liegenden Molekülen eine gewisse Menge in den darüber stehenden Raum, bis dieser eine bestimmte Anzahl derselben enthält. So lange dann die Temperatur dieselbe bleibt, ändert sich diese Anzahl nicht mehr. Man könnte nun hier ebenfalls fragen, warum nicht alle Moleküle, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit befinden, in den Dampf übergehen, da doch für sie die Temperatur dieselbe ist, wie für die andern, welche sich bereits im Dampfe befinden. Der Fall ist entschieden analog. Wer sich bei diesem mit der Erklärung begnügt, dafs die weitere Verdampfung durch den *Partialdruck des Dampfes* verhindert werde, der kann sich auch bei der Dissociation einer Verbindung mit der Erklärung zufrieden stellen, dafs der *Partialdruck der Dämpfe der ausgeschiedenen Bestandtheile* das weitere Zerfallen der Verbindung verhindere, so lange sich die Temperatur nicht ändert. Steigt diese um ein Gewisses, so wird eine weitere Anzahl von Molekülen zersetzt, bis der dadurch gesteigerte Partialdruck der in Freiheit gesetzten Bestandtheile mit der zersetzenden Kraft wiederum ins Gleichgewicht gekommen ist.

Ich finde diese Erklärung noch nicht genügend, denn abgesehen davon, dafs es noch zu untersuchen wäre, ob man hier von einem Partialdruck, wie bei der Verdampfung reden könne, und ob derselbe auf die chemisch verbundenen Moleküle eine ähnliche die Trennung verhindernde Wirkung ausüben könne, wie auf die durch die Cohäsion verbundenen, wäre das verschiedene Verhalten der einzelnen Moleküle immer noch unerklärt. Man mufs also tiefer in die Sache eingehen und in Betrachtung ziehen, *worin das Wesen des Partialdruckes bestehe.* Diefs hat Clausius ausgeführt.

Nach seiner Theorie besteht das Gleichgewicht nach dem Eintreten des Maximums der Spannkraft darin, dafs in derselben Zeit eine gleich grofse Anzahl von Molekülen von der Oberfläche der Flüssigkeit in den darüber stehenden Raum fliegt, als aus diesem in die Flüssigkeit zurückkehrt.

Als Beispiel für alle jene Dissociationserscheinungen, auf welche sich diese Hypothese unmittelbar übertragen läfst, wähle ich die Zersetzung des kohlensauren Kalkes.

Im geschlossenen Raume erhitzt, erleidet derselbe von einer gewissen Temperatur an eine Dissociation, d. h. eine Anzahl seiner Moleküle, deren innere Bewegung das Maximum überschritten hat, zersetzt sich; die freigewordenen Moleküle der Kohlensäure bewegen sich im Raume geradlinig fort und vermehren sich so lange, bis die in der Zeiteinheit wieder aufgenommenen ebenso zahlreich geworden sind, als die abgestofsenen. Läfst man die Temperatur um ein Weniges sinken, so wird die Anzahl der aufgenommenen Moleküle gröfser, als die der abgestofsenen. Die Substanz *absorbirt* daher Kohlensäure. Verdrängt man nun die Kohlensäuremoleküle im Raume durch Luft (oder ein anderes indifferentes Gas), so hört defswegen das Abstofsen der Kohlensäuremoleküle nicht auf, weil die Ursache nicht aufgehoben ist, wohl aber die Aufnahme von Molekülen, weil sie fortgeführt werden. Der kohlensaure Kalk *entwickelt* also Kohlensäure im Luftstrom bei *derselben* Temperatur, bei der er ohne Luft dieselbe absorbirt. Der Luftstrom verhält sich demnach dem kohlensauren Kalk und der Kohlensäure gegenüber gerade so, wie gegenüber einer wasserhaltigen Substanz, die getrocknet werden soll.[1])

Ich gehe nun zur Erklärung der *Dissociation* der *Dämpfe* über und stelle zu diesem Zwecke die Hypothese auf, dafs im Dampfe einer theilweise zersetzten Verbindung, so lange die Temperatur dieselbe bleibt, eine *ebenso grofse Anzahl von Molekülen sich spaltet, als sich durch Begegnung wieder vereiniget.*

1) Ich werde seiner Zeit zeigen, dafs sich mit trockner Luft Schwefelsäure trocknen läfst, wie man bisher mit Schwefelsäure die Luft getrocknet hat.

Diese Erklärungsweise setzt aber nothwendig voraus, dafs sich *gleichzeitig nicht alle Moleküle in demselben Bewegungszustande befinden,* so wie ja auch die Erklärung der Verdampfung von Clausius voraussetzt, dafs die Bewegungszustände der Moleküle an der Oberfläche der Flüssigkeit ungleich seyen.

Eine solche Ungleichheit ist aber nach der mechanischen Wärmetheorie im höchsten Grade wahrscheinlich.

Der Vorgang der Zersetzung einer Verbindung *AB* wäre demnach folgendermafsen zu denken:

So lange die Verbindung noch gar nicht zersetzt ist, haben alle Moleküle die Zusammensetzung *AB*. Sie bewegen sich geradlinig fort. Aufserdem bewegen sich die Bestandtheile dieser Moleküle gegeneinander. Diese Bewegung der Bestandtheile ist aber (so wenig wie die geradlinige) nicht bei allen Molekülen gleich grofs; denn wäre sie es auch in einem gegebenen Momente, so könnte sie es in Folge der Zusammenstöfse und der Stöfse an die Wände nicht bleiben. Nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei ungeänderter Temperatur gleich grofs und in bestimmtem Verhältnisse zur lebendigen Kraft der geradlinigen Bewegung der Moleküle. In den einzelnen Molekülen mufs sie aber bald gröfser, bald kleiner seyn.

Wird nun die Temperatur erhöht, so steigt die lebendige Kraft beider Bewegungen. Es kann daher kommen, dafs die Steigernng der innern Bewegung bei jenen Molekülen, bei denen sie im Momente schon sehr grofs ist, so grofs wird, dafs sie zu einer vollständigen Trennung der Bestandtheile *A* und *B* führt. Diese Trennung kann unmöglich alle Moleküle *zugleich* ergreifen, sondern mufs bei jenen zuerst eintreten, bei denen die innere Bewegung gröfser ist, als bei den übrigen. Diese getrennten Bestandtheile, welche nun selbst freie Moleküle geworden sind, folgen von nun an ebenfalls der geradlinigen Bewegung. Inzwischen hat eine neue Anzahl bisher unzersetzter Moleküle jenes Maximum innerer Bewegung erreicht, in Folge deren sie zerfallen. Dies wird in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl treffen

und die Menge der gespaltenen Moleküle fortwährend vermehren. Diese werden sich aber zum Theil wieder begegnen. Nicht alle sich begegnenden, gespaltenen Moleküle können sich wieder vereinigen, sondern nur solche, deren Bewegungszustände derartig sind, dafs aus diesen bei der Vereinigung zur ursprünglichen Verbindung keine gröfsere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen mufsten. Bei einer bestimmten constanten Temperatur mufs folglich die Vermehrung der freien Theilmoleküle so lange fortschreiten, bis die Zahl der sich binnen eines Zeitraums wieder vereinigenden Moleküle so grofs geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen. Von diesem Zeitpunkt an herrscht dann *Gleichgewicht* zwischen den Zersetzungen und Verbindungen, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Steigt diese aber, so mufs die Anzahl der sich spaltenden Moleküle gröfser, zugleich die der sich wieder vereinigenden Moleküle zunächst kleiner werden. Das Gleichgewicht kann erst dann wieder hergestellt seyn, wenn die Anzahl der im freien Zustande befindlichen Moleküle *A* und *B* so grofs geworden ist, dafs sich wiederum ebenso viele verbinden, als sich zersetzen. Steigt die Temperatur immer höher, so mufs endlich ein Zeitpunkt kommen, wo alle Moleküle sich zersetzen, ohne sich wieder verbinden zu können. In diesem Momente endet die Periode der Dissociation mit dem Eintritt der vollständigen Zersetzung.

Wird während der Dissociationsperiode in die Wand des Gefäfses eine Oeffnung gemacht, oder sind die Wände porös, so werden sich durch diese hindurch sowohl unzersetzte als zersetzte Moleküle geradlinig fortbewegen, da aber ihre Geschwindigkeiten sich verkehrt verhalten, wie die Quadratwurzeln aus ihrer Masse[1]), so werden die gespalte-

1) Schon Krönig hat dieses Diffusionsgesetz aus seiner Theorie der Gase abgeleitet (Poggend. Ann. Bd. 99, S. 320). Ich erwähne dies im Vorbeigehen, weil in dem viel verbreiteten Werkchen von Paul Reis: »Das Wesen der Wärme« Seite 150 irrthümlich behauptet wird, dafs Krönig diesen Zusammenhang nicht angegeben habe.

nen Moleküle schneller diffundiren, als die ungespaltenen, und unter den erstern die leichtern schneller als die schwerern. Hieraus erklären sich die Versuche von Pebal und Deville und ergiebt sich andrerseits, dafs es mittelst der Diffusion möglich seyn mufs, die Spaltung *ohne Erhöhung der Temperatur* nach und nach auf die ganze im Gefäfse bleibende Masse auszudehnen.[1]) Derselbe Erfolg mufs auch erreicht werden, wenn man durch chemische Mittel die beiden Bestandtheile, *oder auch nur Einen* derselben, absorbiren läfst. (Es ist daher eine Analyse des Gasgemisches auf diese Weise, auch abgesehen von einer chemischen Einwirkung des absorbirenden Stoffes auf die Verbindung, nicht ausführbar). Der Umstand, dafs auf diese Weise die Zersetzung erst nach und nach vor sich gehen kann, scheint mir die richtige Erklärung für die Bedingung einer gewissen *Zeitdauer* für die Vollendung zahlreicher Reactionen zu enthalten.

Wenn man eine ganz oder theilweise zersetzte dampfförmige Verbindung abkühlt, so wird im Allgemeinen der Proceſs rückgängig werden. Es ist aber denkbar, dafs, ins besondere bei rascher Abkühlung, die getrennten Bestandtheile noch bevor sie Zeit finden, sich zu vereinigen, in einen Zustand übergehen, in welchem sie sich nicht mehr vereinigen können, welche Erklärungsweise bereits von Deville in Anwendung gebracht worden ist.

Anhang.

Nach Vollendung dieser Abhandlung erst ist mir die Kritik der Deville'schen Dissociationstheorie von Dr. H. W. Schröder van der Kolk (diese Annalen Bd. 129 S. 481) zu Gesichte gekommen. Obwohl ich nun glaube,

1) Es folgt hieraus Zweierlei: Erstens, dafs die beiden Methoden der Dampfdichtbestimmung nach Gay-Lussac und nach Dumas unter Umständen verschiedene Resultate geben müssen, da bei der erstern die Diffusion ausgeschlossen, bei der letzteren möglich ist. — Zweitens, dafs bei der letztern Methode die erhaltenen Werthe nicht allein von der Temperatur, sondern auch von der Dauer des Versuchs abhängig seyn können. (Siehe den Zusatz S. 85.)

dafs die wichtigsten der darin erhobenen Bedenken bereits durch das Vorherige gehoben seyen, erlaube ich mir zur möglichst vollständigen Erledigung dieses ebenso interessanten als wichtigen Gegenstandes, selbst auf die Gefahr hin, in Wiederholungen zu fallen, Nachstehendes beizufügen.

Ich stimme Schröder van der Kolk vollständig darin bei, dafs sich an den von Deville ausgeführten Messungen der Flammentemperaturen nach mancherlei Einwendungen anbringen lassen. Ebenso halte ich seine Ansicht für ganz begründet, dafs sich die Temperatur der Flamme *auch ohne Annahme einer Dissociation* niedriger stellen müsse, als die berechnete Temperatur derselben. Dadurch entfällt *ein* zu Gunsten der Dissociationstheorie angeführtes Argument.

Hingegen mufs ich trotz der Einwendungen an der Annahme der Dissociation und an der Ansicht festhalten, dafs zwischen dieser und der Verdampfung eine tiefgehende Analogie stattfinde. Ich bin zu dieser Ansicht unabhängig und ohne zu wissen, dafs Deville sie schon früher ausgesprochen hat, durch die Gründe geführt worden, die im Vorhergehenden mitgetheilt sind.

Wie mir scheint, concentrirt sich die Meinungsverschiedenheit zwischen Schröder van der Kolk einerseits und Deville und mir andererseits in folgendem Punkte:

Nach der Ansicht des Ersteren ist es lediglich die durch die Zersetzung der zuerst ergriffenen Moleküle hervorgebrachte Wärmeabsorption, welche »abkühlend«[1]) auf die Nachbarmoleküle einwirkt und defshalb die Zersetzung *aller* Moleküle *verzögert* (bei Mangel an Zeit also auch verhindert.)

Nach der gegnerischen Ansicht ist diese verzögernde Wirkung allerdings vorhanden und zur Erklärung mancher partiellen Zersetzungen auch hinreichend; aber aufser dieser verzögernden Ursache ist bei den Verbindungen, die der Dissociation unterliegen, noch eine Ursache vorhanden, welche innerhalb gewisser Temperaturgränzen die *vollständige* Zersetzung nicht blos verzögert, sondern überhaupt ganz *ver-*

1) Ich würde an dessen Stelle setzen: »die Höher-Erhitzung verhindernd«.

hindert, mag die Temperatur noch so lange andauern. Hiergegen erhebt nun Schröder van der Kolk den wichtigsten Einwand, den ich wörtlich anführe, wobei ich mir nur erlaube die Stellen, welche hier die wichtigsten sind, hervorzuheben.

»Diese Theorie scheint mir aber einen inneren Widerspruch zu enthalten. Wasserdampf zerlegt sich bei t^0 mittelst einfacher Erhitzung; diese Zerlegung schreitet allmählig fort und mufs bei unveränderter Temperatur t^0 immer vollständig seyn, falls nur die hinreichende Wärmemenge zugeführt wird. Diese Temperatur t^0 mag mit dem Drucke sich ändern, jedenfalls ist sie bei gleichem Drucke immer dieselbe. Bei einer niederen Temperatur kann nun offenbar keine Zerlegung stattfinden, denn sonst wäre nicht t, sondern eine niedere die Zerlegungstemperatur. Zwar meint der Verfasser (Deville), die Zerlegung sey in diesem Falle nur partiell; *wenn sie aber partiell stattfindet, mufs sie auch total seyn können, sobald die Zersetzung,* wie bei Deville der Fall ist, *nur als Function der Temperatur betrachtet wird.*«

Dies ist ganz dieselbe Schwierigkeit, die ich im Anfange meiner Abhandlung hervorgehoben habe und die ich durch die nothwendige Annahme der ungleichen Bewegungszustände der einzelnen Moleküle beseitigt zu haben glaube.

Nach der mechanischen Wärmetheorie ist die Temperatur der mittlern lebendigen Kraft der Moleküle proportional; überträgt man diesen Begriff der Temperatur auf die einzelnen Moleküle, so könnte man behaupten, dafs die Temperatur der einzelnen Moleküle ungleich sey, wenn auch die Theile des Körpers, dem sie angehören, gegenseitig ins Gleichgewicht der Temperatur gekommen sind.

Die Temperatur des Körpers ist dann die mittlere Temperatur aller seiner Moleküle.

Die Zersetzung ist nun eine Folge (Function) der Temperatur, und eben defshalb ist es möglich, dafs sie sich innerhalb gewisser Gränzen der mittlern Temperatur des Körpers nur auf jenen Theil der Moleküle erstreckt, welche ein gewisses Temperaturmaximum überschritten haben (resp.

überschritten hätten). Der Umstand, dafs die Zersetzung eines Moleküls zunächst nur von der *innern* Bewegung derselben abhängen kann, und man deshalb genöthigt wäre, auch eine innere und äufsere Temperatur der einzelnen Moleküle zu unterscheiden, hat mich bewogen von dieser Erweiterung des Begriffs Temperatur keinen Gebrauch zu machen, und zwar um so weniger, als die Ausdrücke innere und äufsere Bewegung den Sinn noch viel besser ausdrükken, als die Worte innere und äufsere Temperatur.

Ist so der *innere* Widerspruch der Dissociationstheorie gelöst, so kommt es uns mehr darauf an, durch Versuche zu beweisen, dafs die partielle Zersetzung auch bei noch so lange andauernder Temperatur, also genügend zugeführter Wärmemenge, nicht in eine totale Zersetzung übergehe (ausgenommen die von mir aufgeführten Fälle z. B. durch Diffusion). Ich halte diesen Beweis ebenfalls schon für geliefert, so z. B. eben durch den viel erwähnten Versuch mit dem kohlensauren Kalke, wo es mir demnach unnöthig scheint, nach einer neuen Ursache der nur theilweisen Zersetzung zu suchen. Ein anderer Beweis sind die nach der Methode von Gay-Lussac gemessenen sogenannten abnormen Dampfdichten[1]), welche, wie ich mich selbst durch Versuche überzeugt habe, bei sehr langer fortgesetzter Erhitzung constante Zahlen lieferten, so lange nur die Temperatur des Dampfes dieselbe blieb.

Schröder van der Kolk spricht endlich (Seite 507) die Ansicht aus, dafs aus einer Molekulartheorie der chemischen Verbindungen eine partielle Zersetzung, welche dann *mit der Wirkung der Masse zusammenhängen mufs*, hervorgehen könnte. Es sollte mich freuen, wenn es mir gelungen seyn sollte, in dieser Abhandlung einen Beitrag zu den Grundzügen einer solchen Theorie geliefert zu haben.

1) Nämlich jene, welche Werthe liefern, die mit dem berechneten in keinem einfachen Verhältnisse stehen.

II. Theorie der Gleichgewichtszustände zwischen reciproken Reactionen, Erklärung der Massenwirkung etc.

Man hat häufig beobachtet, dafs *bei der nämlichen Temperatur* eine Verbindung AB durch einen Stoff C zersetzt wird, bei welcher die Verbindung BC durch A zersetzt wird. Ebenso ist es eine bekannte Thatsache, dafs Reactionen nach dem Schema $AB + CD = AD + BC$ bei der nämlichen Temperatur reciprok werden können, wenn man die Mengen der links vom Gleichgewichtszeichen angedeuteten Verbindungen verringert, oder die rechts davon vorgestellten vermehrt. Es wird also in der That die Affinität der Stoffe durch ihre Masse unterstützt.

Diese und andere ähnliche Thatsachen haben zu einer Zeit, wo das Gesetz der bestimmten Proportionen noch nicht so fest stand, wie heute, sehr zur Unterstützung der Lehre von Berthollet beigetragen. Sie bilden noch jetzt ein dunkles Kapitel in der Affinitätslehre. Die Argumente, die man aus ihnen gegen die jetzt angenommenen Theorien ziehen kann, sind, wie mir scheint, wohl durch die überwiegenderen Argumente der letzteren zum Schweigen gebracht, aber nicht eigentlich beseitigt.

Den Zusammenhang dieser Thatsachen mit jener der Dissociation, und die Allgemeinheit dieser Erscheinungen hat zuerst Ad. Lieben bestimmt ausgesprochen in seiner Abhandlung: »*Sur les densités de vapeurs dites anomales*[1])

Er citirt dabei dasselbe Beispiel vom kohlensauren Kalke, welches ich vorhin benutzte, dann die Thatsachen bei der Zersetzung des Wassers, welche wir Devile verdanken, endlich die Resultate der schönen Untersuchungen von Ber-

1) *Bulletin de la société chimique* 1865 *p.* 90. Die betreffende Stelle lautet: »*Il est un fait, qu'on rencontre très-souvent et qui paraît même être le cas général, c'est que, lorsqu'un corps se décompose, la présence des produits de décomposition exerce une influence sur la marche de la réaction. Il tend à s'établir un équilibre chimique entre certaines proportions du produit primitif et de ses produits de décomposition; une fois cet équilibre atteint, la décomposition s'arrête etc..... En appliant ce qu'on vient d'énoncer d'une manière générale au cas particulier du chlorhydrate d'ammoniaque etc.....*

thelot et Péan de Saint-Gilles über die Bildung und Zerlegung zusammengesetzter Aether, welche für den behandelten Gegenstand überhaupt von der gröfsten Wichtigkeit sind. Hieran reihen sich die jüngst veröffentlichten ebenso interessanten Entdeckungen Berthelot's über die Gleichgewichtszustände zwischen entgegengesetzten Reactionen bei der Bildung und Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, welche auch Berthelot mit der Dissociation vergleicht.

Alle diese Thatsachen lassen eine Erklärung zu, mit Hülfe einer Hypothese, welche sich mit Zugrundelegung der von Clausius gelieferten Theorie der Aggregatzustände und in consequenter Nachbildung seiner Verdampfungstheorie bilden läfst.

Nehmen wir an, es befinden sich in einem geschlossenen Raume gleich viele Moleküle der drei Gase *A*, *B* und *C*. Bei gewöhnlicher Temperatur seyen ferner *A* und *B* zu der ebenfalls gasförmigen Verbindung *AB* verbunden. Es bewegen sich also zunächst zweierlei Moleküle in diesem Raume: *AB* und *C*. Wenn nun die Temperatur fortwährend erhöht wird, kann, wie früher gezeigt wurde, eine Anzahl der Moleküle *AB* sich zersetzen, d. h. die Verbindung *AB* tritt in das Stadium der Dissociation. Die freigewordenen Moleküle *A* und *B* werden dann, wie die anderen, sich geradlinig im Raume fortbewegen und zum Theil den Molekülen *C* begegnen. Nehmen wir an, der Stoff *B* habe Affinität zu *C*, so können sich die Moleküle von *B* und *C* beim Begegnen vereinigen, wenn die Resultirende ihrer Bewegungen nicht einen Bewegungszustand herbeiführt, der ihr Zusammenbleiben unmöglich macht.

In diesem Falle ist aber der Vorgang wahrscheinlich der folgende: Schon bevor die Temperatur jene Höhe erreicht hat, dafs in Folge derselben allein die Dissociation von *AB* beginnt, kann dieselbe durch die Mitwirkung des Körpers *C* eingeleitet werden. Betrachten wir ein Molekül des Körpers *AB*, welches durch die hohe Temperatur bereits eine so grofse Bewegung der Bestandtheile angenommen hat, dafs es dem Zerfallen nahe ist, und welches nun auf

ein Molekül C stöfst. Die äufsere Bewegung der beiden Moleküle wird durch den Stofs ganz oder zum Theil in innere verwandelt. Es kommt nun darauf an, ob bei dieser Gröfse innerer Bewegung die Affinität hinreichend stark ist, alle drei Körper in Verbindung zu erhalten oder nicht. Ist sie es nicht, so werden die Bestandtheile wieder abgestofsen, d. h. ein Theil der inneren Bewegung wird wieder in äufsere verwandelt. Es hängt nun die Art der Trennung offenbar davon ab, wie die innere Bewegung zwischen den einzelnen Theilen vertheilt war. Ist die innere Bewegung des ursprünglichen Moleküls AB schon vor dem Stofse sehr grofs gewesen, und wurde sie durch den Stofs noch vermehrt, so ist eine Spaltung des momentan entstandenen Moleküls ABC in A und BC wahrscheinlicher als in AB und C. Es wird sich also ein gewisser aliquoter Theil aller Moleküle AB, welche mit Molekülen C zusammenstofsen, nach der Gleichung $AB + C = A + BC$ umsetzen. Hier haben wir einen Dissociationsvorgang, der von der reinen Dissociation verschieden ist; er ist aber auch ebenso verschieden von einer vollkommenen chemischen Zersetzung, denn bei dieser werden alle Moleküle zugleich zersetzt. Das Eigenthümliche unseres Vorganges besteht in der nothwendig nur *theilweisen* Zersetzung.

Wir haben nun neben den Molekülen AB und C solche von A und BC. Ist nun selbst das günstigste Zusammentreffen von Bewegungen nicht im Stande eine Resultirende zu schaffen, welche die Bestandtheile der Moleküle BC zum Zerfallen zwingt, so mufs die Reaction sich auch ohne weitere Steigerung der Temperatur in einiger Zeit vollenden (bis eben alle Moleküle AB sich mit Molekülen C unter den für die Zersetzung günstigen Umstände getroffen haben) und mit der gänzlichen Erfüllung der Gleichung $AB + C = A + BC$ aufhören. Wenn dies aber nicht der Fall ist, sondern von irgend einer Temperatur an die Bewegung der Bestandtheile auch in einigen der Moleküle BC so hoch gesteigert wird, dafs sie (mit gleichzeitiger Unterstützung durch die Verwandtschaft von A zu B) ihre Zersetzung herbeiführt,

so mufs der Proceſs bei einer gewissen Zusammensetzung des Gemisches stehen bleiben, so lange man die Temperatur constant erhält. Es finden zwar fortwährend noch Zersetzungen statt, aber sie werden durch eine gleich grofse Anzahl von Verbindungen compensirt.

Innerhalb eines gewissen Intervalles der Temperatur wird durch eine Veränderung derselben nur das gegenseitige Mengenverhältnifs der verschiedenen Moleküle verändert werden und einem bestimmten Temperaturgrade eine bestimmte Mischung entsprechen. Es kommt dabei darauf an, welche der zusammengesetzten Moleküle durch die Steigerung der Temperatur mehr afficirt und jenem Maximum der innern Bewegung schneller genähert werden.

Nun wollen wir untersuchen, wie der Proceſs verlaufen mufs, wenn man dem Gasgemisch AB, BC, A und C ohne Temperaturerhöhung noch mehr vom Gase AB zuführt.

Das Gleichgewicht der Verbindungen und Zersetzungen mufs dadurch gestört werden, denn die Anzahl der sich zersetzenden AB wächst im Verhältnifs der anwesenden Menge derselben. In Folge dessen vermindert sich zugleich die Anzahl der freien Moleküle C. Es bilden sich mehr Moleküle BC, werden aber auch mehrere als früher zersetzt. Ein Gleichgewicht ist nur bei einer anderen Zusammensetzung möglich, welche weniger Moleküle C enthält. Je gröfser die Menge des Gases AB wird, desto geringer wird die des Gases C. Befördert würde diese Reaction auch durch eine Wegnahme der Moleküle A, da dies zur Folge hätte, dafs die entstandenen Moleküle BC nicht mehr durch die Moleküle A zersetzt und so die Moleküle C regenerirt werden können. Lassen wir daher beide Mittel: Zufuhr des Gases AB und Wegnahme des Gases A, zugleich in Anwendung kommen, so wird das Gas C bald vollständig verschwunden seyn, ohne dafs dazu eine höhere Temperatur erforderlich wäre, als früher, wo noch Gleichgewicht zwischen Zersetzungen und Verbindungen herrschte, vorhanden war.

Der umgekehrte Erfolg wird eintreten, wenn wir im Ge-

mische: AB, BC, A und C die Menge der Moleküle AB vermindern, oder die Moleküle A vermehren, oder beides zugleich thun.

Die Verminderung von AB bringt die Verminderungen der Zersetzungen von AB und der Bildungen von BC mit sich; es werden daher mehr freie Moleküle C übrig bleiben. Die Vermehrung der Moleküle A bewirkt eine gröfsere Menge von Zersetzungen der Moleküle BC, wodurch Moleküle C frei werden. Die Reaction kann daher nur mit der vollständigen Isolirung des Gases C enden.

Sind, wie bisher angenommen wurde, die drei Substanzen A, B und C und ihre Verbindungen Gase, so ist es wohl leicht, Eins derselben in beliebiger Menge zuzuführen, nicht aber Eins allein wegzunehmen, wenn man chemische Mittel nicht in Anwendung bringen darf. Es wird daher selten oder nie gelingen, die eine oder die andere Reaction blos durch Abänderung der Mengenverhältnisse *ganz* zu Ende zu führen. Man wird sich aber dem Ende durch Zufuhr des entsprenden Gases beliebig weit nähern können.

Anders verhält es sich, wenn einer der Körper flüssig oder fest ist. Ein Beispiel für diesen Fall wäre die Reaction zwischen Kupfer, Wasserdampf und Wasserstoff[1]). Leitet man Wasserdampf (AB) über glühendes Kupfer (C), so bildet sich Wasserstoff (A) und Kupferoxyd (BC). Leitet man bei derselben Temperatur Wasserstoff (A) über Kupferoxyd (BC), so entsteht Wasserdampf (AB) und Kupfer (C).

Hier kommen im ersten Falle Wasserdampf, im zweiten Falle Wasserstoff im Ueberschusse zu einer beschränkten Menge von Kupfer oder Kupferoxyd, und die entstandenen Produkte werden zugleich durch die nachdrängenden Gase entfernt. Erhitzt man aber eine beschränkte Menge Wasserdampf mit einer beschränkten Menge von Kupfer in einer geschlossenen Röhre, so wird ein Theil des Wassers zersetzt und ein Theil des Kupfers oxydirt werden. Für

1) Ich werde jedoch später zeigen, dafs dieses Beispiel, strenge genommen, unter den später behandelten Fall der doppelten Zersetzung gehört.

jeden Temperaturgrad mufs es dann ein bestimmtes Verhältnifs zwischen den Mengen von Wasserdampf, Wasserstoff, Kupfer und Kupferoxyd geben, bei dem ein Gleichgewicht herrscht zwischen den Oxydationen und Reductionen. Dasselbe tritt ein, wenn man Wasserstoff über Eisenoxydul und umgekehrt Wasserdampf über Eisen leitet. Zink, Zinn, Kobalt, Nickel, Uran und Kadmium verhalten sich ähnlich. (Gmelin I. 118).

Leitet man Chlorwasserstoffgas über glühendes Silber, so entsteht Chlorsilber und Wasserstoff, umgekehrt reducirt man Chlorsilber mit Wasserstoff. Aehnlich verhalten sich Zink, Zinn und Eisen gegen Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

Diese reciproken Reactionen gehen, wie durch eigends dazu angestellte Versuche nachgewiesen wurde, bei *derselben* Temperatur vor sich (Gay-Lussac, Regnault).

Hierher gehört auch die Wahrnehmung, dafs sich viele Substanzen, die durch Verbindung mit einem Gase entstanden sind, nur in einer Atmosphäre desselben Gases unverändert destilliren oder aufbewahren lassen. (Chlorschwefel in Chlorgas). Umgekehrt erleichtert das Entweichenlassen von Bromwasserstoff aus zugeschmolzenen Röhren die darin vor sich gehende Einwirkung des Broms auf organische Substanzen. Auch die Fälle der *prädisponirenden Verwandtschaft* gehören hierher, und lassen sich auf ähnliche Weise ganz befriedigend erklären. Ich könnte die Beispiele noch aufserordentlich vervielfältigen, glaube aber, dafs die bisherigen genügen dürften, die vorgeschlagene Hypothese darzulegen und ihre Anwendung zu erleichtern. Sie ist überall dort anwendbar, wo eine partielle Zersetzung eintritt. Das Vorhandenseyn der letztern wird aber aus einer Anzahl von Merkmalen erschlossen, zu denen namentlich gehören: Einfluſs der Zeitdauer auf die Abwicklung einer Reaction, Unvollständigkeit derselben, wenn sie in einem geschlossenen Raume stattfindet, Rückbildungen, Nothwendigkeit eines Ueberschusses, Beschleunigung der Reaction durch Entfernungen der Produkte usw.

III. Verhältniſs der Williamson'schen Austauschungstheorie zur vorgeschlagenen Hypothese und Anwendung dieser auf den Fall doppelter Wahlverwandtschaft.

Al. Williamson hat bereits vor 16 Jahren in seiner Abhandlung »Ueber die Theorie der Aetherbildung« eine Hypothese über das Wesen der Zersetzungen vorgetragen, welche mit der eben aufgestellten in einem gewissen Zusammenhange steht. Er entwickelte daselbst die Ansicht, daſs: »*in einem Aggregat von Molekülen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich gehe.*«

Diese Hypothese Williamson's hat mit der Theorie der Dissociationserscheinungen, die ich im I. Abschnitte entwickelt habe, zunächst keinen Zusammenhang, wohl aber ist ein solcher vorhanden mit meiner Erklärungsweise der Massenwirkung und der reciproken Affinitäten. Diese Erklärung beruht auf der Annahme des gleichzeitigen Stattfindens entgegengesetzter Reactionen nach einfacher und doppelter Wahlverwandtschaft. *Diese* Reactionen lassen sich auch als *Austausch* auffassen, daher die Aehnlichkeit beider Hypothesen. Sie unterscheiden sich aber doch wesentlich in mehreren Punkten.

Erstens nehme ich nicht an, daſs »jede« Verbindung der partiellen Zersetzung (dem Austausche) unterliege, sondern nur manche Verbindungen, vielleicht sehr viele, und diese nur von einer gewissen Temperaturgränze an (welche allerdings in vielen Fällen so tief gelegen seyn kann, daſs wir die Verbindung nur im Zustande der partiellen Zersetzung kennen).

Zweitens enthält meine Hypothese die wesentliche Annahme, daſs innerhalb gewisser Temperaturgränzen *nicht alle* Molekûle *zugleich* in Zersetzung (Austausch) begriffen seyen.

Drittens gründe ich meine Ansichten nicht allein auf die »Bewegung der Atome« (Molekûle), sondern weitergehend, auf die *momentane Verschiedenheit der Bewegungszustände*

der einzelnen Moleküle und erblicke in ihr den Grund zur Möglichkeit gleichzeitiger entgegengesetzter Reactionen.

Viertens möchte ich für meine Hypothese den Vorzug gröfserer Allgemeinheit beanspruchen, da sich nach ihr alle partiellen Zersetzungen, also auch jene, welche durch die Wärme allein, ohne Intervention eines andern Körpers vor sich gehen (Dissociation) von ein- und demselben Gesichtspunkte aus erklären lassen, während, wie ich gleich zeigen werde, die Williamson'sche Hypothese die Erklärung der letztern Zersetzungsweise nicht zu geben im Stande ist und auch gar nicht beabsichtigte.

Ich nehme die Punkte in umgekehrter Ordnung vor und wende mich zunächst zum *vierten*, wo sich, wie mir scheint, das Verhältnifs beider Anschauungsweisen am leichtesten überblicken läfst.

Das folgende Schema giebt eine Uebersicht der drei Gruppen von Reactionen mit ihren Gegenreactionen, auf deren gleichzeitigem Stattfinden die zu erklärenden Erscheinungen beruhen sollen [1]).

I. $\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} = A + B \\ A + B = \left\{\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}$ Partielle Zersetzung durch Wärme allein (Dissociation).

II. $\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + C = \left\{\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\} + A \\ \left\{\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\} + A = \left\{\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + C\end{matrix}\right\}$ Partielle Zersetzung durch sogenannte einfache Wahlverwandtschaft.

III. $\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\} \\ \left\{\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}$ Partielle Zersetzung durch sogenannte doppelte Wahlverwandtschaft [2]).

1) Hiermit soll aber nicht gesagt seyn, dafs diefs Schema alle Reactionen umfasse, welche einer ähnlichen Erklärung bedürfen, es können im Gegentheil noch complicirtere vorkommen. Die angeführten drei Fälle werden aber genügen, da sich auf sie auch die complicirteren Fälle zurückführen lassen.

2) Als specielle Fälle des Falles III wären zu betrachten die Reactionen:

III. a $\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}A\\C\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\} \\ \left\{\begin{matrix}A\\C\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}$

Die Williamson'sche Hypothese beschränkt sich nun auf die Erklärung der Reactionen II und III und giebt diese einfach durch die Annahme, dafs die Atome (oder Atomgruppen) *A* und *C* fortwährend ihre Plätze tauschen. Der eintretende Gleichgewichtszustand besteht einfach darin, dafs die Anzahl der Austausche von *A* mit *B* und die von *B* mit *A* gleich grofs ist.

Versuchen wir nun dieselbe Erklärungsweise auf den Fall I anzuwenden, so scheint sie auch dort eben so gut zu passen. Man braucht nur anzunehmen, dafs die *A* der Verbindung fortwährend mit den *A*, welche sich im freien Zustande befinden, vertauscht werden. Der Gleichgewichtszustand ist dadurch erklärt.

Soll die Hypothese für alle drei Fälle richtig seyn, so müssen durch sie nicht allein die Erscheinungen des Gleichgewichtes, sondern auch jene Erscheinungen ihre Erklärung finden, welche bei einer Störung des Gleichgewichtes eintreten.

Diese Störung findet statt:

1) Durch Wegführung eines oder mehrerer Produkte der Reaction.
2) Durch Veränderung der Temperatur.

Die Erfahrung zeigt, dafs durch Wegführung der Producte das Gleichgewicht in der Weise gestört wird, dafs die partielle Reaction in eine vollständige übergeht und die reciproke Reaction nicht mehr zu Stande kommt. Diefs

$$\text{III. } b \left\{ \begin{matrix} \left.\begin{matrix} A \\ A \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} B \\ B \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} A \\ A \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} B \\ B \end{matrix}\right\} \end{matrix} \right.$$

Das Schema III *a* wird in manchen Reactionen als das richtige anzunehmen seyn, wo scheinbar das Schema II stattfindet. Dasselbe gilt von dem Schema III *b*, welches häufig statt des scheinbar vorhandenen Schemas I anzunehmen ist. So z. B. würden die von mir im ersten Theile für den Fall II citirten speciellen Beispiele unter III *a* zu bringen seyn, da man freien Wasserstoff nicht als H, sondern als $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ zu betrachten hat.

stimmt in den Fällen II und III mit der Williamson'schen Hypothese überein; denn betrachten wir das Schema II

$$\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + C = \left.\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\} + A$$

und nehmen wir hier alle freigewordenen A, oder alle entstandenen $\left.\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\}$ oder beide weg, so ist ein Rücktausch von A an die Stelle von B nicht mehr möglich, während der Austausch von C an die Stelle von A in $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ noch fortwährend stattfinden kann und zur Vollendung der Reaction führen mufs. Umgekehrt wird die Wegnahme von $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ oder C oder beider die Vollendung der reciproken Reaction zur Folge haben. Wie hier, so pafst auch für die Reactionen des Schema's III die Williamson'sche Hypothese vollständig. *Sie pafst aber nicht mehr* zur Erklärung der Gleichgewichtsstörungen beim Schema I, denn wenn das Gleichgewicht auch hier nur auf Austausch beruhte, so wäre nicht einzusehen, wie eine Wegnahme von A oder B oder beider jene Folgen haben könnte, die man in der That beobachtet. Wir haben das Schema:

$$\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} = A + B, \quad A + B = \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}.$$

Nehmen wir z. B. alle freien A weg, so hört der Austausch mit dem gebundenen A auf. Dasselbe gilt vom B. Ihre Wegnahme könnte also nur zum Stillstande der Reaction und nicht zur Vollendung derselben führen, welche doch der Erfahrung gemäfs eintritt.

Recht deutlich geht diese Sache aus einem speciellen Beispiele hervor, das ich schon früher zur Erläuterung der Dissociationserscheinungen benutzt habe.

Wir erhitzen kohlensauren Kalk in einer geschlossenen Röhre. Es entwickelt sich Kohlensäure. Erhalten wir die Temperatur auf einer gewissen Höhe constant, so wird auch die Menge der freien Kohlensäure constant bleiben. Dieser

Gleichgewichtszustand kann nun durch beide Hypothesen erklärt werden. Nach der Austauschungshypothese wechseln fortwährend freie Kohlensäuremoleküle den Platz mit gebundenen Molekülen, welche dafür frei werden. Nach der andern Hypothese wird angenommen, dafs die Anzahl der abgestofsenen Kohlensäuremoleküle gleich grofs ist, wie die in derselben Zeit vom Aetzkalk aufgenommenen, *wobei aber die aufgenommenen nicht gerade an die Stelle der abgestofsenen zu treten brauchen.* Nach der ersten Hypothese ist also jede einzelne Abgabe mit einer Aufnahme nothwendig verknüpft, nach der zweiten Hypothese geschieht die einzelne Abgabe unabhängig von irgend einer Aufnahme, nur die Gesammtzahl beider ist an die Bedingung der Gleichheit geknüpft. Diese Unterscheidung scheint eine unwesentliche zu seyn, allein sie wird sogleich nothwendig, wenn wir die folgenden Vorgänge betrachten. Wir leiten Luft (oder ein anderes indifferentes Gas) durch die Röhre und verdrängen die Kohlensäure. Sogleich werden neue Mengen Kohlensäure frei. Nun genügt die erste Hypothese nicht mehr, denn man müfste dann annehmen, dafs die Luft mit den gebundenen Kohlensäuremolekülen Platz tausche, was nicht der Fall ist. Dagegen entspricht die zweite Hypothese vollkommen. Da nach ihr Verbindungen und Zersetzungen von einander unabhängig sind, können die ersteren leicht durch Wegführung der Kohlensäure vermindert oder aufgehoben werden, während die letztern fortdauern.

Hätte man die Entwickelung der Kohlensäure durch ein Gas bewirkt, welcher sich mit dem Kalk chemisch verbinden konnte, so wäre der Unterschied beider Hypothesen verborgen geblieben. Gerade der Umstand, dafs diese Entwicklung auch durch ein indifferentes Gas gelingt, zeigt, dafs nur die zweite Hypothese die richtige seyn kann.

Ganz zu demselben Schlusse gelangt man, wenn man versucht die Störung des Gleichgewichtes, welche durch Veränderung der Temperatur stattfindet, zu erklären.

Nach der Austauschungshypothese[1]) würde in den Fällen II und III der Austausch in der einen Richtung häufiger werden, als in der entgegengesetzten, bis dadurch die relative Anzahl der verschiedenen Moleküle sich so weit geändert hat, dafs wiederum die gleiche Anzahl entgegengesetzter Austausche stattfindet. Von da an wäre das Gleichgewicht wieder hergestellt. Hier genügt also die Austauschungshypothese. Im Falle I genügt sie nicht, wie man sich durch kurze Ueberlegung überzeugen kann. Dasselbe kann wiederum an dem obigen speciellen Beispiele demonstrirt werden. Dafs der kohlensaure Kalk bei Steigerung der Temperatur des geschlossenen Raumes mehr Kohlensäure freigiebt, kann nur erklärt werden durch die Annahme, dafs die Anzahl abgestofsener Moleküle gröfser werde, als die der gleichzeitig aufgenommenen. Diefs ist bei dem blofsen Austausche nicht möglich. Wollte man an diesem fest halten, so müfste man zwei Processe neben einander annehmen, den Austausch und die Zersetzung. Da ist es doch einfacher, anzunehmen dafs überhaupt die einzelnen Aufnahmen und Abgaben von einander unabhängig seien. Hiermit ist denn die Vorstellung des Austausches aufgegeben, welche eine paarweise Verknüpfung beider Processe verlangt.

Man könnte die Austauschungshypothese auf die Fälle II und III beschränken, für welche sie von Williamson erdacht worden ist, und zur Erklärung der Fälle I die andere Hypothese benutzen. Mir scheint es aber zweckmäfsiger, jene so weit zu erweitern, dafs sie auf alle drei Fälle zugleich pafst und diefs ist eben leicht zu bewerkstelligen, wenn man die engere Vorstellung des Austausches durch die weitere Vorstellung gleichzeitiger im Einzelnen von einander unabhängiger Zersetzungen und Verbindungen ersetzt.

Wichtiger als der eben behandelte Unterschied ist der in *Punkt drei* angegebene. Williamson nimmt eine

1) Williamson hat sich über den Einfluſs der Temperatur auf den Austauschungsproceſs gar nicht ausgesprochen; derselbe müſste sich aber, wie dargestellt, verhalten.

Uebertragung der Moleküle in abwechselnd entgegengesetzter Richtung an, also eine entgegengesetzte Bewegung derselben, ohne eine Ursache anzugeben, welche diese entgegengesetzten Wirkungen hervorbringt. Ich finde dieselbe, wie mehrfach erwähnt, in der momentanen Verschiedenheit der Bewegungszustände der einzelnen Moleküle, wie sie die Hypothese von Clausius annimmt. Die Reactionen nach dem Schema I und II habe ich bereits in dieser Weise erklärt, ich will noch die Umsetzungen nach dem Schema III zu erklären versuchen.

Wir haben die Moleküle $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$ in einem gegebenen Raume. Sie bewegen sich, je nachdem sie gasförmig oder tropfbar flüssig sind, geradlinig oder in unregelmäfsiger aber fortschreitender Richtung durch diesen Raum (Aeufsere Bewegung). Aufserdem bewegen sich ihre Bestandtheile gegeneinander, sind aber dabei an den gemeinsamen Schwerpunkt geknüpft (Innere Bewegung). Aendert man die Temperatur nicht, so bleibt die Summe der lebendigen Kräfte beider Bewegungen constant. Auch die Summe der lebendigen Kräfte der äufseren Bewegungen für sich, so wie die der inneren für sich bleibt constant, da Clausius bewiesen hat, dafs beide zu einander in constantem Verhältnisse bleiben müssen. Hingegen mufs die äufsere Bewegung sowohl, wie die innere sehr ungleich auf die einzelnen Moleküle vertheilt seyn.

Wir haben daher folgende Gränzfälle:

1. Moleküle im Maximum äufserer und im Maximum innerer Bewegung.
2. Moleküle im Minimum äufserer und im Minimum innerer Bewegung.
3. Moleküle im Minimum äufserer und im Maximum innerer Bewegung.
4. Moleküle im Maximum äufserer und im Minimum innerer Bewegung.

Zwischen diesen Gränzfällen kommen natürlich alle Zwischenfälle vor. Das Maximum der inneren Bewegung

ist bedingt durch die Gröfse der Affinität. Wodurch die Gröfse der äufseren Bewegung begränzt ist, wissen wir nicht, ja, wie mir scheint, ist die Existenz eines solchen Maximums noch nicht nachgewiesen. Diefs schadet aber der Erklärungsweise nicht. Beim Zusammenstofse zweier verschiedener Moleküle kann die äufsere Bewegung auf Kosten der innern, oder die innere auf Kosten der äufsern vermehrt werden, oder im Gränzfalle beide unverändert bleiben. Unter den mannigfaltigen Folgen des Zusammenstofses lassen sich nun folgende Fälle herausheben.

1) Es treffen sich zwei Moleküle, deren äufsere und innere Bewegung sehr *grofs* ist, in solcher Weise, dafs im nächsten Momente die äufsere Bewegung ganz oder zum gröfsten Theile in innere verwandelt wird; diese übersteigt in beiden Molekülen das Maximum, es erfolgt daher eine Trennung in vier Theile *A*, *B*, *C* und *D*.

2) Es treffen sich zwei Moleküle, deren innere und äufsere Bewegung sehr *klein* ist. Hier ist es möglich, dafs die resultirende innere Bewegung nicht allein zu klein ist, die beiden urprünglichen Moleküle zu spalten, sondern auch die bleibende Vereinigung dieser zu hindern. Es resultirt ein zusammengesetztes Molekül: $\left\{\begin{matrix} A & C \\ B & D \end{matrix}\right\}$.

3) Es treffen sich zwei Moleküle unter solchen Bedingungen, dafs die resultirende innere Bewegung zu klein ist, die Moleküle zu spalten, aber grofs genug, die bleibende Vereinigung beider Moleküle zu hindern; sie fliegen also auseinander wie elastische Kugeln. $\left\{\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\}$ in $\left\{\begin{matrix} C \\ D \end{matrix}\right\}$ beiben $\left\{\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\}$ in $\left\{\begin{matrix} C \\ D \end{matrix}\right\}$.

4) Die Moleküle treffen sich unter solchen Bedingungen, dafs die inneren Bewegungsverhältnisse der Bestandtheile des momentan entstandenen Doppelmoleküls eine Spaltung derselben nach einer anderen Richtung veranlassen. Es stofsen zusammen $\left\{\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\}$ und $\left\{\begin{matrix} C \\ D \end{matrix}\right\}$, es entsteht

momentan $\left\{\begin{matrix} A & C \\ B & D \end{matrix}\right\}$, war der Stofs, — wie wir als einfachsten Fall annehmen wollen, — gerade und central, so bewegt sich zunächst das ganze System mit der Differenz der Bewegungsquantitäten fort, die verschwundene äufsere Bewegung ist aber in innere verwandelt worden. Es kommt nun auf die Gröfse der Affinität von A, B, C und D zu einander *und zugleich auf die zuvor schon vorhandene innere Bewegung der Bestandtheile* von $\left\{\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\}$ und $\left\{\begin{matrix} C \\ D \end{matrix}\right\}$ an, ob durch die nun erfolgte Vermehrung der innern Bewegung die Spaltung in der Richtung $\begin{matrix} A & C \\ B & D \end{matrix}$ oder in der Richtung $\frac{AC}{BD}$ erfolgt.

Sie wird um so leichter in der Richtung $\frac{AC}{BD}$ erfolgen, eine je gröfsere innere Bewegung die sich treffenden Moleküle schon zuvor besafsen, je mehr also die Trennung des A vom B und des C vom D bereits vorbereitet war. Man sieht ein, dafs die günstigsten Bedingungen im Allgemeinen durch den oben unter 4 angegebenen Gränzfall gegeben sind.

Auf diese Weise wäre also einzusehen, dafs die Art der Zersetzung aufser von den Affinitäten auch noch von einer andern Ursache, dem Bewegungszustande, abhängig seyn mufs, und dafs defshalb auch solche Reactionen eintreten können, welche den Affinitäten entgegen zu wirken scheinen (Reciproke Reactionen).

Die ersten zwei der vorhin aufgezählten vier Fälle verlangen eine gröfsere Differenz der Bewegungszustände der einzelnen Moleküle, als die Fälle drei und vier. Es ist daher leicht möglich, dafs sie bei vielen Processen ganz unterbleiben, wo eben diese Differenz nicht grofs genug ist. Diese Annahme wird man bei allen jenen Reactionen machen, wo man keinen Grund hat, neben den Molekülen $\left\{\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\}$, $\left\{\begin{matrix} A \\ D \end{matrix}\right\}$, $\left\{\begin{matrix} B \\ C \end{matrix}\right\}$, $\left\{\begin{matrix} C \\ D \end{matrix}\right\}$, noch die Anwesenheit der Moleküle: $\left\{\begin{matrix} A & C \\ B & D \end{matrix}\right\}$,

A, *B*, *C*, oder *D* anzunehmen. Es wäre aber auch möglich, dafs man Beispiele fände, deren Erklärung diese Annahme nothwendig macht.[1])

Ich komme nun zu dem Unterschiede beider Hypothesen, der im *Punkte* 2 angedeutet ist. Er ergiebt sich von selbst aus dem vorigen. Obwohl das Zusammentreffen der Moleküle ein zufälliges ist, mufs sich doch nach den Principien der Wahrscheinlichkeit bei einer aufserordentlich grofsen Menge von Zusammenstöfsen eine Regelmäfsigkeit ergeben, so zwar, dafs die Anzahl der Stöfse, in Folge deren Zersetzungen stattfinden, unter gleichen Umständen stets denselben Bruchtheil der Anzahl der Stöfse überhaupt ausmacht. Es werden also neben solchen Molekülen, die sich zersetzen (deren Theile sich austauschen) immer solche vorkommen, die ohne Zersetzung sich abstofsen, d. h. es werden, wie ich in Punkt 3. behauptet habe, *nicht alle Moleküle zugleich in Zersetzung begriffen seyn.*

Endlich habe ich in *Punkt* 1 als eine mit meiner Hypothese wesentlich verknüpfte Annahme jene bezeichnet, dafs die partielle Zersetzung (der Austausch) nicht bei jeder Temperatur stattfinde. Bedenkt man, dafs nach der mechanischen Wärmetheorie bei — 273° C. überhaupt gar keine Bewegung der Moleküle mehr existirt, so ist auch einzusehen, dafs dieselbe eine beträchtliche Anzahl von Graden darüber noch so gering seyn kann, dafs sie das Maximum der inneren Bewegung nicht überschreitet, also keine Zersetzung hervorruft. Es wird daher eine Temperaturgränze geben müssen, wo die bezüglichen Reactionen erst beginnen können. Liegt diese nun bei irgend einer Verbindung höher als jene Temperatur, bei der wir sie untersuchen können, so werden wir von einer Zersetzung (einem Austausche) Nichts wahrnehmen, und *in diesem Sinne* möchte ich die Annahme Williamson's: »dafs in einem Aggregat von Molekülen jeder Verbindung ein fortwährender

1) Z. B. die Entstehung sogenannter condensirterer Verbindungen bei hoher Temperatur.

Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich gehe« in der angegebenen Weise beschränkt wissen.

Es stimmt diefs auch mit der Erfahrung überein. Ich bringe als Beleg hiefür dasselbe Beispiel, das Williamson zur Entdeckung seiner Hypothese geführt hat, nämlich die Aetherbildung.

Dieser Procefs zerfällt in zwei Reactionen, deren jede sich umkehren läfst.

Die erste ist gegeben durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2\\HH\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2\\C_2H_5H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Alkohol + Schwefelsäure = Aetherschwefelsäure + Wasser.

Die zweite durch:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2\\C_2H_5H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2\\HH\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Alkohol + Aetherschwefels. = Schwefelsäure + Aether.

Beide Reactionen tragen die Merkmale an sich, welche der partiellen Zersetzung zukommen. Beide bleiben nämlich unvollständig, wenn man die Producte nicht entfernt und können rückgängig gemacht werden. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol bildet nie so viel Aetherschwefelsäure, dafs nicht ein Theil des Alkohols sowohl als auch der Schwefelsäure unverbunden bliebe. Diefs kommt eben daher, weil die entstandenen Producte: Aetherschwefelsäure und Wasser, fortwährend zur entgegengesetzten Reaction Anlafs geben. Diese reciproke Reaction kann die vorwiegende werden, wenn die Mengenverhältnisse günstig sind. Es ist bekannt, dafs sich die Aetherschwefelsäure beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und Alkohol zurückverwandelt. Diese letztere Reaction wird vermindert durch Wegnahme von Wasser (oder von Aetherschwefelsäure)[1]),

1) Ad. Lieben vermuthet, dafs man, um den störenden Einfluss der Producte einer Reaction auf den Fortgang derselben zu beseitigen, *alle* entstandenen Produkte entfernen müsse. Nach der vorgetragenen Hypothese genügt die Fortschaffung Eines derselben, weil diese hinreichend ist, die reciproke Reaction unmöglich zu machen. Die Erfahrung ist damit in Uebereinstimmung.

weshalb auch von vornherein desto mehr Aetherschwefelsäure entsteht, je weniger Wasser zugegen ist.

Durch fortwährende Wegnahme des Wassers und Zufuhr von Alkohol mufs sich die Reaction nach der einen, durch Zufuhr von Wasser und Wegnahme von Alkohol nach der andern Richtung vollenden. Bei einem bestimmten Mengenverhältnisse der ursprünglichen Reagentien mufs es von der Temperatur abhängen, ob das Gleichgewicht zwischen den entgegengesetzten Reaktionen bei mehr oder bei weniger weit vorgeschrittener Zersetzung eintritt. Es mufs daher auch einen Temperaturgrad geben, bei dem die Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol noch gar nicht begonnen hat, wo nämlich die innere Bewegung der Moleküle selbst bei jenen, wo sie am gröfsten ist, noch nicht hinreicht, auch mit Unterstützung der Affinität, die Umsetzung zu bewirken. Wie tief dieser Temperaturgrad liegt, ist noch unbekannt; der Umstand aber, dafs verdünnte Schwefelsäure erst beim Erwärmen Aetherschwefelsäure bildet, läfst vermuthen, dafs er nicht sehr tief gelegen sey.

Bei der zweiten Reaction zwischen dem Alkohol und der Aetherschwefelsäure kehren dieselben Verhältnisse wieder. Aether und Schwefelsäure geben rückwärts Aetherschwefelsäure und Alkohol. Es mufs daher auch hier, wenn man den Aether sich nicht entfernen läfst, die Umsetzung bei einem gewissen Gleichgewichtszustande stehen bleiben, wo beide entgegengesetzte Reactionen in gleicher Häufigkeit neben einander vor sich gehen.

Da nun aber sowohl das Wasser als auch der Aether bei der Darstellung des letzteren durch Destillation fortwährend entfernt werden, so müssen beide Processe nach der einen Richtung hin sich vollenden, da in beiden die der Aetherbildung günstigen Reactionen das Uebergewicht bekommen über die reciproken Reactionen. Würden nun diese Processe bei jeder Temperatur vor sich gehen, so müfste auch bei jeder Temperatur, welche überhaupt genügt, den Aether und das Wasser durch Destillation zu entfernen, Aether gebildet werden. Dieſs geschieht aber

nicht, denn unter 126° C. destillirt nur Alkohol ab; es kann also mindestens die zweite Reaction noch nicht begonnen haben. Dieſs eine Beispiel genüge für viele andere, die sich zur Unterstützung der Behauptung anführen lieſsen, daſs die (partielle) Zersetzung (der Austausch) an eine gewisse Höhe der Temperatur gebunden ist.

Ich glaube nun das Verhältniſs der von mir vorgeschlagenen Hypothese zu der Williamson'schen Austauschungshypothese hinreichend erörtert zu haben.

Die Annahme, daſs die Atome sich im Zustande der Ruhe befinden, wurde zuerst von Physikern bekämpft. Ihren Arbeiten wurde aber lange Zeit hindurch keine Aufmerksamkeit geschenkt, ja sie wurden fast vergessen. Williamson ist, so viel ich weiſs, der erste Chemiker der, unabhängig von physikalischen Argumenten, gestützt auf rein chemische Thatsachen, die Annahme ruhender Atome verwarf. Seine geniale Theorie der Aetherbildung wurde angenommen, aber die gleichzeitig gegebene, ungleich wichtigere Darlegung der Hypothese über den fortwährenden Austausch der Elemente blieb fast unbeachtet.

Die epochemachenden Abhandlungen von Krönig und insbesondere die von Clausius beseitigten die Annahme ruhender Atome für immer. Die siegreichen Fortschritte der mechanischen Wärmetheorie muſsten bald die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich lenken und zu Versuchen einladen, die äuſserst fruchtbaren Hypothesen dieser neuen Lehre zur Erklärung bisher unenträthselter chemischer Erscheinungen in Anwendung zu bringen. Die vorliegende Arbeit ist ein solcher Versuch. Von der Theorie der Verdampfung, welche Clausius aufstellte, ausgehend, versuchte ich zuerst die Erklärung der Dissociation; die Verallgemeinerung dieser Erklärungsweise gab den Uebergang zur Behandlung der reciproken Reactionen und der Massenwirkung. Recht deutlich geht aus meinen Betrachtungen hervor, daſs die Theorie der Gase von Krönig noch nicht genügen kann,

und dafs die complicirtere Theorie von Clausius durchaus nothwendig ist.

Höchst interessant war mir die im 101. Bande dieser Annalen enthaltene Abhandlung von Clausius: »Ueber die Elektricitätsleitung in Elektrolyten«, in welcher zur Erklärung der Thatsache, dafs schon ganz geringe Ströme eine Zersetzung bewirken, die Annahme gefordert wird, dafs die Theile schon zuvor in einer partiellen Umsetzung begriffen seyen. Clausius beruft sich hierbei auf Williamson's Abhandlung. Mir scheint nun, dafs meine Erklärungsweise noch besser mit dieser Theorie der Elektrolyse übereinstimme. Dafs das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten mit der Temperatur zunimmt, könnte im Zusammenhange stehen mit ihrer steigenden Dissociation. Solche, die gar nicht leiten, würden dann bei der gegebenen Temperatur noch gar nicht in Dissociation begriffen seyn. Doch sind das nur Vermuthungen.

Ich werde in Bälde diese Abhandlungen fortsetzen und zunächst einige Ideen über die Constitution der Mischungen und Lösungen mittheilen, welche mit dem behandelten Gegenstande im Zusammenhange stehen.

Zusatz zur Anmerkung S. 62.

Wenn bei gasförmigen Körpern die Moleküle durch gröfsern *Druck* einander mehr genähert werden, so müssen sie sich öfter begegnen. In Folge dessen werden die auf partieller Zersetzung beruhenden Reactionen unter übrigens gleichen Umständen schneller einen Gleichgewichtszustand oder ihr Ende erreichen. Die Dissociation der *Dämpfe* kann, wie mir scheint, bei geringerm Drucke weiter fortschreiten, bis das Gleichgewicht eingetreten ist, als bei gröfseren, weil die Anzahl der Zersetzungen gleich grofs bleibt, die der Verbindungen im ersten Falle sich mindert, im zweiten Falle sich steigert. Man wird daher bei den Dampfdichtebestimmungen nach Gay-Lussac, wenn der Dampf bereits im Stadium der Dissociation getreten ist, durch eine Verringerung des Druckes die Dissociation (also den Fehler der Molekularbestimmung) ebenso (wenn auch weniger stark) vergröfsern, wie durch Erhöhung der Temperatur. Nur dann, wenn man durch die Erniedrigung des Druckes es ermöglicht, die Bestimmung der Dichte bei einer *so* niedrigen Temperatur vorzunehmen, bei welcher die Dissociation noch *gar nicht* eingetreten ist, wird man durch diesen Kunstgriff einen Fehler vermeiden können.

IV. *Ueber das Verhalten des Rhodankaliums gegen die Salze des Quecksilbers; von Dr. Julius Philipp.*

Seit den ersten Untersuchungen von Porret und v. Grotthuss über die Schwefelcyanwasserstoffsäure und ihre Verbindungen mit Metalloxyden sind von den verschiedensten Beobachtern auch die Verbindungen des Schwefelcyan's mit dem Quecksilber beschrieben worden. Jedoch weichen diese Angaben so sehr von einander ab, dafs es wohl der Mühe werth schien, noch einmal das Verhalten des Schwefelcyankaliums gegen Quecksilbersalze einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Bevor ich die während einiger Zeit unterbrochene Arbeit vollendet hatte, war von Hermes eine Arbeit über die Rhodanwasserstoffsäure veröffentlicht[1]) und in derselben auch speciell der Quecksilberverbindung Erwähnung gethan. Ich habe jedoch geglaubt, deswegen mit meiner Arbeit nicht zurückhalten zu dürfen, da ich einige neue Beobachtungen noch hinzuzufügen in der Lage bin. — Am meisten verwirrt sind die bisherigen Angaben über das Quecksilberrhodanür, wie überhaupt über das Verhalten von Schwefelcyankalium gegen eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. v. Grothuss[2]) erhielt einen weifsflockigen Niederschlag und giebt eigenthümlicherweise an, dafs derselbe nur entstehe, wenn das Quecksilber als Oxydul in der Lösung befindlich sey. Berzelius[3]) hat den so nahe liegenden Gedanken, Schwefelcyanquecksilber auf nassem Wege durch gegenseitige Zersetzung der Lösungen von Schwefelcyankalium und Quecksilberverbindungen darzustellen, nicht benutzt, sondern versucht, namentlich das Quecksilberrhodanür auf Umwegen zu erhalten und

1) Journ. f. pract. Chemie. Bd. XCVII, S. 465.

2) Schweigger's Journ. Bd. 20, S. 241.

3) Schweigger's Journ. Bd. 31, S. 42.

ist dabei zu eigenthümlichen Resultaten gelangt. Es ist wenigstens nicht klar, wie durch Kochen einer Lösung von Quecksilberrhodanid mit Quecksilberoxyd oder durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel mit Quecksilbercyanid, bis die aufgeblähte schwarze, graphitähnliche Masse nach der Verflüchtigung von etwas Schwefelquecksilber gelb geworden ist, Quecksilberrhodanür entstehen soll. Wöhler[1]) hat durch Vermischung der Lösungen von Rhodankalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen Niederschlag erhalten, giebt jedoch nicht seine Zusammensetzung an. Er hat zugleich zuerst auf die sonderbare Eigenschaft des Niederschlags, beim Erhitzen die bekannten, wurmartigen Gestalten zu liefern, aufmerksam gemacht, die in neuester Zeit vielfach als Spielerei benutzt wurde. Am genauesten hat Claus[2]) das Verhalten von Rhodankalium gegen salpetersaures Quecksilberoxydul untersucht und ist der Wahrheit am nächsten gekommen, indem er angiebt, dafs ein weifser Niederschlag nur bei Anwendung verdünnter Lösungen entsteht, während beim Zusammenbringen von concentrirten Lösungen metallisches Quecksilber ausgeschieden und Quecksilberrhodanid gebildet wird. Hermes[3]) endlich läugnet wieder vollständig die Existenz des Rhodanür's und behauptet, stets nur einen schwarzen Niederschlag erhalten zu haben. Ich glaube, in Folgendem einen Beitrag zur Lösung dieser Frage geben zu können. Was die übrigen hierher gehörenden Verbindungen betrifft, so ist es vor allen Dingen sonderbar, dafs eine so einfache charakteristische Reaction wie die des Rhodankaliums gegen eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd so lange unentdeckt bleiben konnte. Hermes hat in seiner Arbeit zuerst den entstehenden weifsen Niederschlag beschrieben, nachdem derselbe jedoch im Handel unter dem Namen »Pharaoschlangen« schon überall verbreitet war. Berzelius hat das Quecksilberrhodanid nicht auf diesem Wege, sondern durch Behandlung von

1) Gilbert's Annalen Bd. 69, S. 272.
2) Journ. f. pract. Chemie Bd. 15, S. 401.
3) In der oben erwähnten Abhandlung.

Quecksilberoxyd mit Rhodanwasserstoffsäure dargestellt. Claus endlich hat ein Doppelsalz von Quecksilberrhodanid und Rhodankalium und eine aus der Lösung dieses Körpers durch Ammoniak gefällte schön gelbe Verbindung beschrieben, auf welche Körper ich im Laufe der Arbeit zurückkommen werde.

Ich halte es für zweckmäfsig, zunächst die Resultate meiner Versuche über das Verhalten des Rhodankaliums zu Quecksilberoxydsalzen mitzutheilen.

Quecksilberrhodanid:

Wenn man zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vorsichtig eine Lösung von Rhodankalium hinzusetzt, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der sich anfangs beim Umrühren wieder auflöst. Bei weiterem Zusatz erhält man einen bleibenden Niederschlag, der erst wieder von überschüssig hinzugesetzter Rhodankaliumlösung gelöst wird. Der weifse Niederschlag stellt das Quecksilberrhodanid dar, das die bekannte Eigenschaft besitzt, beim Erhitzen sich zu schlangenförmigen Gestalten aufzublähen. Seine Eigenschaften: Löslichkeit in kalter Salzsäure, in Lösungen von Rhodankalium, Chlorkalium, Chlorammonium, salpetersaurem Quecksilberoxyd und die Zersetzungsproducte, die es beim Erhitzen liefert, sind schon von Hermes beschrieben, so dafs ich diesem nur hinzuzufügen habe, dafs die angedeuteten Löslichkeitsverhältnisse sich nur auf die frisch dargestellte Substanz beziehen. Wenn das Quecksilberrhodanid einige Zeit, besonders dem Lichte ausgesetzt, aufbewahrt wird, so hinterläfst es bei der Behandlung mit Salzsäure einen schmutzig weifsen Rückstand und ist in Rhodankaliumlösung nur mit Hinterlassung eines bald schwarzen, bald rothen Körpers löslich. Auch wird es alsdann, während es im frischen Zustande durch Ammoniak schön gelb gefärbt wird, durch Ammoniak mifsfarbig grün gefärbt. Hiermit in Uebereinstimmung habe ich nur bei der Analyse von frisch bereitetem Quecksilberrhodanid Resultate erhalten, die der Formel $Hg\,Cy_2\,S_2$ entsprechen. Ich erhielt bei An-

wendung von 1,0118 Gr. Substanz $BaSO_4 = 1,4502$ und $HgS = 0,7423$, woraus sich $S = 19,68$ Proc. und $Hg = 63,24$ Proc. berechnen, während die Formel $HgCy_2S_2$ 63,29 Proc. Hg und 20,25 Proc. S verlangt. Bei vorhergehenden Analysen, die ich mit schon vor längerer Zeit dargestellten Proben, die in ihrem Aussehen vollkommen unverändert erschienen, angestellt hatte, erhielt ich nur 17,31 Proc. und 17,90 Proc. S dagegen 64,66 Proc. und 65,84 Proc. Hg. In welcher Form der Schwefel aus der Verbindung entwichen ist und welcher Art überhaupt die vorgegangene Veränderung ist, mufs ich dahingestellt seyn lassen. — Das Quecksilberrhodanid ist in kaltem Wasser nur unbedeutend löslich; die Lösung giebt mit Ammoniak welches ein äufserst empfindliches Reagens auf alle Quecksilberrhodanid enthaltenden Lösungen ist, nur eine schwache gelbliche Trübung. In bedeutenderen Mengen ist es dagegen in kochendem Wasser löslich, aus welcher Lösung es beim Erkalten in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen oder kleinen Prismen wieder herauskrystallisirt. Das krystallisirte Quecksilberrhodanid, gleichfalls von Hermes schon dargestellt, hat alle Eigenschaften des weifsen Niederschlages, nur scheint es beständiger zu seyn. Es verliert, bei 110° erhitzt, kein Wasser, färbt sich aber gelblich. 0,908 Gr. gaben 1,3245 $BaSO_4$ und 0,658 HgS d. h. $S = 20,03$ Proc. und $Hg = 62,47$ Proc.

Mit der geringen Löslichkeit des Quecksilberrhodanid's in Wasser steht scheinbar die Angabe von Berzelius in Widerspruch, welcher das Quecksilberrhodanid dadurch darstellte, dafs er die durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit Rhodanwasserstoffsäure erhaltene Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten liefs. Ich habe deswegen das Verhalten des Quecksilberoxyds gegen Rhodanwasserstoffsäure untersucht und dabei folgendes gefunden. Wenn man einen Ueberschufs von Quecksilberoxyd mit verdünnter Rhodanwasserstoffsäure kocht, so erhält man eine Flüssigkeit, die sofort beim Erkalten das eben beschriebene krystallisirte Quecksilberrhodanid absetzt, so dafs in der Mutterlauge, der

Schwerlöslichkeit des Körpers in kaltem Wasser entsprechend, nur noch unbedeutende Mengen gelöst bleiben. Anders ist jedoch die Erscheinung, wenn man Quecksilberoxyd mit Rhodanwasserstoffsäure in der Kälte behandelt. Es löst sich ziemlich viel Quecksilberoxyd auf, jedoch bleibt selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Quecksilberoxyd die Flüssigkeit stark sauer, so dafs man annehmen mufs, es bilde sich eine Auflösung von Quecksilberrhodanid in Rhodanwasserstoffsäure, vielleicht eine Verbindung beider. Wenn man diese Lösung über Schwefelsäure eintrocknen läfst, so erhält man weifse verworrene Nadeln oder Täfelchen, die nicht, wie man vermuthen sollte, eine Verbindung von Quecksilberrhodanid mit Rhodanwasserstoffsäure sind, sondern Quecksilberrhodanid. Nur kleine Mengen überschüssiger Rhodanwasserstoffsäure scheinen noch darin zu seyn und allmählich zu entweichen, da ein in dem Gefäfs befindliches eisenhaltiges Papier sich schwach röthete. Durch die Analyse konnte kein Ueberschufs von Schwefel nachgewiesen werden.

Quecksilberkaliumrhodanid.

Während demnach die Verbindung des Quecksilberrhodanids und der Rhodanwasserstoffsäure unbeständig zu seyn scheint, giebt das Quecksilberrhodanid mit Rhodankalium wenigstens *eine* gut charakterisirte Verbindung. Schon Claus hat dieses Salz dargestellt, indem er Quecksilberchlorür mit Rhodankalium zusammenrieb, die Masse mit Wasser behandelte und die vom ausgeschiedenen metallischen Quecksilber abfiltrirte Lösung krystallisiren liefs. Die Analyse ergab die Formel $Hg\,Cy_2\,S_2 + K\,Cy\,S$. Am schnellsten erhält man diese Verbindung wohl auf folgende Weise: Wenn man zu einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Quecksilberoxyd eine Lösung von Rhodankalium allmählich unter häufigem Umrühren hinzubringt, so kann man sehr gut den Zeitpunkt treffen, wo sich der weifse Niederschlag in etwas gelblich gefärbte Nadeln verwandelt, so dafs eine dichte filzartige Masse entsteht. Bei weiterem

Zusatz der Rhodankaliumlösung würde dieses Salz wieder gelöst werden. Noch besser ist es wohl, umgekehrt die Lösung des Quecksilberoxydsalzes in die Rhodankaliumlösung zu gieſsen, so lange als der entstehende weiſse Niederschlag von Quecksilberrhodanid sich noch in dem überschüssigen Rhodankalium löst. Es bildet sich dann besonders beim tüchtigen Schütteln ein bleibender dichter, aus der erwähnten Masse bestehender Niederschlag. Bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit, in der sich der Niederschlag gebildet hat, löst sich derselbe wieder auf und scheidet sich beim Erkalten nur langsam, bei heftigem Schütteln jedoch schnell wieder in kleinen farblosen dichten Nadeln aus, die abfiltrirt, nur wenig mit Wasser gewaschen und ausgepreſst werden. Sie stellen das Doppelsalz $Hg\,Cy_2\,S_2 + K\,Cy\,S$ dar, das ich übrigens auch unter den Krystallisationsprodukten eines Gemenges der Lösungen von Quecksilberchlorid und Rhodankalium erhalten habe. Auch direct aus Quecksilberrhodanid und Rhodankalium läſst es sich darstellen, indem man frisch gefälltes und durch Decantiren ausgewaschenes, in wenig Wasser vertheiltes Quecksilberrhodanid in zwei Theile theilt, den einen Theil in möglichst wenig Rhodankalium auflöst und behutsam zu dieser Lösung den andern Theil hinzusetzt.

I. 1,1456 Gr. gaben 1,8764 $Ba\,SO_4$, 0,6506 $Hg\,S$ und 0,2384 $K_2\,SO_4$

II. 0,7206 Gr. gaben 1,1896 $Ba\,SO_4$ und 0,406 $Hg\,S$.

Aus I berechnen sich: S = 22,49 Proc. Hg = 48,96 Proc. K = 9,33 Proc.

Aus II berechnen sich: S = 22,66 Proc. Hg = 48,81 Proc.

Das Atomverhältnifs von S : Hg : K ist annähernd = 3 : 1 : 1; die Formel $Hg\,Cy_2\,S_2 + K\,Cy\,S$ verlangt S = 23,24 Proc. Hg = 48,43 Proc. und K = 9,44 Proc.

Das Salz ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser jedoch nur schwierig und wird durch gröſsere Mengen kalten Wassers zersetzt; das Filtrat enthält alsdann ein an Rhodankalium reicheres Doppelsalz, während der Rückstand meist aus Quecksilberrhodanid besteht.

Ueberhaupt scheint das Quecksilberrhodanid die Neigung zu besitzen, mit Rhodankalium mehrere Doppelsalze zu bilden; doch sind dieselben wegen ihrer Zerfliefslichkeit und Aehnlichkeit mit dem reinen Rhodankalium schwer in reinem Zustande zu erhalten. Die wässrige Lösung des in Rede stehenden Salzes giebt mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul einen rein weifsen Niederschlag, welche Reaction für den theoretischen Vorgang bei der Bildung des Quecksilberrhodanürs von Wichtigkeit ist. Kali giebt einen rothgelben Niederschlag und Ammoniak fällt eine schön gelb gefärbte charakteristische Verbindung, auf die ich nachher zurückkommen werde. Beim Erhitzen an der Luft schmilzt das Salz zunächst und wird schwarz; es entweicht Schwefelkohlenstoff, der sich entzündet, Stickstoff und bei stärkerem Erhitzen Schwefelquecksilber, aber es schwillt nicht auf, wie das Quecksilberrhodanid. Es bleibt schliefslich eine weifse geschmolzene Krystallmasse zurück, die aus Rhodankalium und Schwefelkalium besteht.

Ganz ebenso, wie gegen die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds verhält sich das Rhodankalium gegen eine Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Vollkommen verschieden davon ist jedoch das Verhalten des Rhodankaliums gegen Quecksilbercyanid und Quecksilberjodid.

Quecksilbercyanid-Rhodankalium.[1])

Wenn man concentrirte Lösungen von Quecksilbercyanid und Rhodankalium mischt, so erstarrt fast die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Vermischt man jedoch verdünntere Lösungen, so scheiden sich schön perlmutterglänzende Blättchen einer Verbindung von Quecksilbercyanid und Rhodankalium aus. In kaltem Wasser sind dieselben schwer löslich, lassen sich jedoch leicht aus ihrer Auflösung in warmem durch Erkalten umkrystallisiren. Man erhält das Doppelsalz in schönen feinen Prismen. Die Auflösung wird, wie die des reinen Quecksilbercyanids, weder durch

1) Dieses sowie einige ähnliche Doppelsalze sind von Bökmann schon beschrieben. Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 92, S. 153.

Kali noch durch Ammoniak gefällt. Bei der Analyse ergaben:

I. 1,015 Gr. $BaSO_4 = 0{,}6656$. $HgS = 0{,}617$.
$K_2SO_4 = 0{,}2326$.

II. 0,9392 Gr. : $BaSO_4 = 0{,}6138$.

Hieraus berechnen sich

I. S = 8,99 Proc. Hg = 52,40 Proc. K = 10,28 Proc.

II. S = 8,98 Proc.

Atomverhältnifs $S : Hg : K = 0{,}281 : 0{,}262 : 0{,}264 = 1 : 1 : 1$.

Da das Salz noch Wasser enthält, das nicht bestimmt worden ist, so lasse ich dahingestellt, ob die Formel $HgCy_2 + KCyS + 2H_2O$ oder die Formel $2(HgCy_2 + KCyS) + 3H_2O$ die richtigere sey. Die erstere Verbindung würde 8,31 Proc. S 51,95 Proc. Hg und 10,13 Proc. K, die letztere 8,51 Proc. S 53,19 Proc. Hg und 10,37 Proc. K enthalten. Ich glaube, dafs die erste Formel den Vorzug verdient.

Quecksilberjodid-Rhodankalium.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Rhodankaliums gegen Quecksilberjodid. Dasselbe löst sich mit grofser Leichtigkeit in einer Lösung von Rhodankalium. Eine concentrirte und gesättigte Lösung der Art hat eine schwach gelbliche Farbe und besitzt die Eigenschaft, dafs bei Zusatz von Wasser sich sofort ein gelber Niederschlag abscheidet, der bei längerem Stehen, beim Schütteln oder Kochen der Flüssigkeit schnell die bekannte schönrothe Farbe des Quecksilberjodids annimmt. Beim Verdunsten über Schwefelsäure erhält man ein schwach gelblich gefärbtes Salz, das mit jener Lösung die Eigenschaft theilt, durch Wasser augenblicklich in Quecksilberjodid und Rhodankalium zerlegt zu werden. Man sollte daraus den Schlufs ziehen, dafs das Quecksilberjodid nur in concentrirteren Lösungen von Rhodankalium löslich sey. Das ist aber nicht der Fall, vielmehr lösen auch ganz verdünnte Lösungen von Rhodankalium Quecksilberjodid auf. Auch die Ansicht, dafs die mit Quecksilberjodid gesättigte Lösung von Rhodankalium oder das daraus erhaltene Salz durch Wasser so zersetzt werde, dafs

sich unter Ausscheidung von Quecksilberjodid ein an Rhodankalium reicheres Doppelsalz von Quecksilberjodid bilde, wie dieſs bei den Doppelsalzen von Quecksilberjodid und Jodkalium der Fall ist, ist nicht richtig, da die Lösung nur noch verhältnifsmäfsig unbedeutende Mengen von Quecksilber enthält. Es fehlt daher jeder Anhaltspunkt zur Aufklärung dieser Thatsache. An der Luft zerfliefst das feste Salz ohne sich zu zersetzen. Bei der Analyse ergaben:

1,4748 Gr. mit $KClO_3$ und HCl behandelt: 0,9905 $BaSO_4$ also: 9,22 Proc. S. 1,4366 Gr. hinterliefsen mit Wasser gekocht 0,8732 bei 100° getrocknetes Quecksilberjodid = 6,078 Proc.; aus dem Filtrat wurden noch 0,0462 Hg S gefällt, entsprechend 6,29 Proc. HgJ^2. Also Summe des HgJ_2 = 67,07 Proc. Schliefslich wurden 0,3556 K_2SO_4 erhalten, entsprechend 11,10 Proc. K oder 27,61 Proc. KCyS. Rechnet man die zu 100 fehlenden 5,32 Proc. als Wasser, so ist das Atomverhältnifs $HgJ_2 : KCyS : H_2O = 0{,}148 : 0{,}285 : 0{,}296$, also annähernd = 1 : 2 : 2. Die dem entsprechende Formel $HgJ_2 + 2KCyS + 2H_2O$ verlangt HgJ_2 = 66,37 Proc. KCyS = 28,36 Proc. und H_2O = 5,26 Proc. Wenn man Quecksilberjodid in einem Ueberschufs von Rhodankaliumlösung auflöst, so sind die Erscheinungen andere: Die Lösung wird nicht durch Wasser zersetzt, läfst bei der Krystallisation fortwährend ein gelbes, fest an die Wände sich ansetzendes Pulver fallen und giebt dann Krystalle von Rhodankalium, in der Mutterlange bleibt schliefslich ein äufserst leicht zerfliefsliches und daher schwierig zur Krystallisation zu bringendes Doppelsalz von Quecksilberjodid und Rhodankalium, das nicht durch Wasser zersetzt wird. Ammoniak giebt in dieser Lösung den braunen Körper als Niederschlag, der durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberjodid entsteht. Kali giebt, wie in allen Lösungen von Quecksilbersalzen in überschüssigem Rhodankalium, nur eine leichte Trübung. Dafs bei der Lösung von Quecksilberjodid in Rhodankalium keine Umsetzung zu Jodkalium und Quecksilberkaliumrhodanid stattfindet, beweist wohl der Um-

stand, dafs bei der Krystallisation keins dieser beiden Salze erhalten wird.

Verhalten des Quecksilberchlorids und Quecksilberbromids gegen Rhodankalium.

Da man bei Anwendung verdünnterer Lösungen von Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid mit Rhodankalium keinen Niederschlag oder nur eine unbedeutende Trübung erhält, so schien die Ansicht gerechtfertigt, dafs sich das Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid ganz ähnlich wie das Cyanid und Jodid gegen Rhodankalium verhalten, um so mehr, als sich das Quecksilberrhodanid mit Leichtigkeit in einer Lösung von Chlorkalium auflöst. Jedoch liefs eine genauere Untersuchung der einschlagenden Verhältnisse das Irrige dieser Ansicht erkennen. Wenn man Quecksilberchlorid oder Quecksilberbromid in concentrirter Lösung mit einem Ueberschufs einer Lösung von Rhodankalium mischt und die erhaltene klare Lösung zur Krystallisation stellt, so krystallisirt zunächst Chlorkalium resp. Bromkalium heraus, ein Zeichen, dafs eine Umsetzung stattgefunden hat. In der That bestehen die späteren Krystallisationsprodukte theils aus reinem Rhodankalium, theils aus Doppelsalzen von Quecksilberrhodanid und Rhodankalium. Zuletzt setzen sich noch gröfsere chlorhaltige Krystalle ab; die jedoch beim Umkrystallisiren wieder Zersetzung erleiden und vielleicht eine Verbindung von Chlorkalium mit Quecksilberrhodanid oder von Rhodankalium und Quecksilberchlorid darstellen. Wenn man zu einer concentrirten Lösung von Rhodankalium Quecksilberchlorid oder Quecksilberbromid in fester Form setzt, so lösen sich bedeutende Mengen auf; im Augenblicke der Sättigung erstarrt jedoch die Lösung zu einem Krystallbrei, der eine lockere Verbindung von Quecksilberchlorid resp. Quecksilberbromid mit Rhodankalium zu seyn scheint, beim Auswaschen mit Wasser oder beim Kochen der Flüssigkeit jedoch reines Quecksilberrhodanid hinterläfst. Ueberhaupt erhält man, wenn man einen Ueberschufs von Quecksilberchloridlösung mit einer Lösung von Rhodanka-

lium mischt (mehr als 1 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Mol. KCyS) stets eine trübe Lösung, die nach und nach Quecksilberrhodanid absetzt. Am schönsten habe ich das Quecksilberrhodanid erhalten, als ich etwa 1 Mol. Quecksilberchlorid in der Wärme in Wasser löste und zu der warmen Lösung 2 Mol. Rhodankalium setzte. Beim Erkalten der Flüssigkeit und nach einiger Zeit setzten sich verhältnifsmäfsig grofse, jedoch nicht näher erkennbare Krystalle von Quecksilberrhodanid ab. Wenn es demnach auch keinem Zweifel unterliegt, dafs Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid durch Rhodankalium zu Quecksilberrhodanid und der Chlor- resp. Bromverbindung des Kaliums zersetzt werden, so glaube ich doch durch die Beobachtung folgender Thatsachen zu der Annahme berechtigt zu seyn, dafs diese Umsetzung noch nicht in der Lösung stattgefunden hat, ja dafs sich sogar bei der Lösung von Quecksilberrhodanid in Chlorkalium Quecksilberchlorid bildet: Der durch Ammoniak in einer Lösung von Quecksilberchlorid hervorgebrachte weifse Niederschlag wird durch eine Rhodankaliumlösung gelb gefärbt in dem Falle, dafs zur Fällung ein Ueberschufs von Ammoniak angewandt wurde. Im andern Falle bleibt der Niederschlag bei Zusatz von wenig Rhodankalium weifs und wird durch mehr Rhodankalium gelöst, in welcher Lösung alsdann durch Ammoniak wieder der gelbe Niederschlag entsteht. Hiermit im Einklange steht das Verhalten eines Gemenges der Lösungen von Quecksilberchlorid und Rhodankalium, sowie das der Lösung von Quecksilberrhodanid in Chlorkalium gegen Ammoniak. Wenn man behutsam nur ein wenig Ammoniak zusetzt, so erhält man einen rein weifsen Niederschlag, der erst durch mehr Ammoniak gelb gefärbt wird. Wenn in der Lösung nur Quecksilberrhodanid enthalten wäre, so dürfte durch Ammoniak von vornherein nur ein gelber Niederschlag entstehen, da derselbe durch Chlorkaliumlösung nicht verändert wird; der weifse Niederschlag dagegen zeigt einen Gehalt an Quecksilberchlorid an und sein Gelbwerden durch mehr Ammoniak stimmt mit dem Verhalten des weifsen Präcipitats gegen

Rhodankalium überein. — Fassen wir noch einmal das verschiedene Verhalten der Quecksilberoxydsalze gegen Rhodankalium zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

Zunächst giebt es eine Gruppe von Verbindungen, die auf leichte Weise durch Rhodankalium nach dem Gesetze der doppelten Wahlverwandtschaft zersetzt werden; das ist die Gruppe der »Oxysalze«, deren hauptsächlichste Repräsentanten das salpetersaure und schwefelsaure Quecksilberoxyd bilden. Dem gegenüber steht eine Gruppe von Salzen, die von Rhodankalium auf keine Weise zersetzt werden, sondern sich mit denselben zu Doppelsalzen vereinigen. Dazu gehört das Quecksilberjodid und Quecksilbercyanid. Den Uebergang zwischen beiden Gruppen bilden das Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid insofern, als sie zwar durch Rhodankalium zersetzt werden, jedoch nur langsam und unvollständig und sich der Nachweis führen läfst, dafs die Lösungen dieser Salze mit Rhodankalium gemischt immer noch die Salze in unverändertem Zustande enthalten. Es ist diese Thatsache mit ein Beitrag zu der bekannten Verschiedenheit, die sich in dem Verhalten der sauerstoffhaltigen Salze und sogenannten Haloïdsalze vieler, besonders der edlen Metalle zeigt.

Es ist bekannt, dafs in mehreren derartigen Fällen die Fluorverbindungen sich mehr den »Oxysalzen« als den Haloïdsalzen in ihren Eigenschaften nähern. Auch das Quecksilberfluorid, das durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit Fluorwasserstoffsäure dargestellt wurde, verhält sich gegen Rhodankalium, wie das salpetersaure und schwefelsaure Quecksilberoxyd, indem es mit Rhodankalium einen weifsen Niederschlag von Quecksilberrhodanid giebt. Das Quecksilberfluorid schliefst sich diesen Salzen schon durch die Eigenschaft an, mit Leichtigkeit durch Wasser in ein saures und ein basisches Salz zerlegt zu werden.

Mercurammoniumoxyrhodanid.

Es bleibt mir von den dem Quecksilberoxyd entsprechenden Verbindungen noch übrig, eines interessanten Kör-

pers Erwähnung zu thun, den Claus durch Behandlung des Doppelsalzes von Quecksilberrhodanid und Rhodankalium mit Ammoniak, als einen schön gelben charakteristischen Niederschlag erhielt, der nach dem Trocknen bei schwachem Erhitzen detonirt und sich dabei in viele graue oder gelbe, nur locker zusammenhängende Blättchen zertheilt. Er ist frisch dargestellt löslich in Salzsäure, schwieriger in Salpetersäure. Claus betrachtete diesen Körper als ein basisches Quecksilberrhodanid von der Zusammensetzung $HgCy_2S_2 + 2HgO$ (er fand Hg = 79,8 Proc. CyS = 15,6 Proc.). Wenn man jedoch erwägt, dafs das Ammoniak eine entschiedene Neigung besitzt, in Quecksilberverbindungen einzutreten, so ist es auffällig, dafs das Ammoniak auf die Rhodanverbindung des Quecksilbers anders und zwar nur in seiner Eigenschaft als Basis wirken sollte. Es wäre diefs um so eigenthümlicher, als dieser gelbe Körper nur durch Ammoniak, nicht aber durch Kali oder kohlensaure Alkalien dargestellt werden kann. Dazu kommt, dafs ich durch Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über Quecksilberrhodanid einen gelben in der Wärme sich ähnlich verhaltenden Körper erhielt. Aus diesen Gründen glaube ich, dafs auch der gelbe Körper eine Stickstoffverbindung ist, was auch durch die Analyse und einige nachher zu erwähnende Reactionen bestätigt wird. Der gelbe Niederschlag entsteht nicht nur in der Lösung des Doppelsalzes $HgCy_2S_2 + KCyS$, sondern in jeder Lösung von Quecksilberrhodanid in Rhodankalium; nur ist zu bemerken, dafs, falls die Lösungen einigermafsen concentrirt sind und Rhodankalium im Ueberschufs vorhanden ist, durch Ammoniak direct kein Niederschlag hervorgebracht wird, derselbe vielmehr erst nach Verdünnung mit Wasser entsteht. Ich habe daher den gelben Körper, um ihn möglichst rein zu erhalten, auf folgende Weise dargestellt: In eine ziemlich concentrirte Lösung von Quecksilberrhodanid in überschüssigem Rhodankalium, wurde Ammoniakgas bis zur Sättigung geleitet, wobei sich feine Krystalle eines Doppelsalzes von Quecksilberrhodanid und Rhodankalium ausschieden, die sich bei ge-

indem Erwärmen wieder lösten. Die klare Flüssigkeit läfst sowohl beim Kochen, als bei der Verdünnung mit Wasser einen gelben Niederschlag fallen. Der durch Kochen der Flüssigkeit erhaltene Niederschlag ist dunkler gefärbt, schwerer und körnig; ich habe nur das durch Verdünnung mit Wasser entstandene Produkt untersucht und bei der Analyse folgende Zahlen erhalten:

I) 0,815 Gr. Substanz gaben 0,4121 $BaSO_4$ u. 0,7822 HgS.
II) 1,166 » » » 0,5829 $BaSO_4$.
III) 0,522 » » » 0,5721 ($PtCl_4 + 2NH_4Cl$).
IV) 0,5234 » » » 0,5384 »

Zwei Analysen des direct durch Ammoniak aus der Lösung des Quecksilberkaliumrhodanids erhaltenen Niederschlages gaben:

V) 1,09 Gr. gaben 0,569 $BaSO_4$ u. 1,024 HgS.
VI) 0,8565 » » 0,424 $BaSO_4$.

Es berechnen sich hieraus:

	I.	II.	V.	VI.	Claus.
S =	6,94 Proc.	6,86 Proc.	7,17 Proc.	6,80 Proc.	8,6 Proc.
Hg =	82,74 »	—	80,99 »	—	79,8 »
	III.	IV.			
N =	6,86 Proc.	6,44 Proc.	—	—	—

Das Atomverhältnifs in I ist S : Hg : N = 0,217 : 0,414 : 0,490, also annähernd wie 1 : 2 : 2. Jedenfalls geht aus der Analyse hervor, dafs der Stickstoffgehalt ein bedeutend gröfserer ist, als er seyn würde, wenn der Stickstoff nur in der Form von Schwefelcyan in der Verbindung enthalten wäre, und ich bin daher geneigt den erhaltenen Resultaten die Formel $Hg_2CyS\,NH_2O$ $\left(\text{vielleicht } N\left\{\begin{matrix}Hg\\H_2\end{matrix}\right\}CyS + HgO \text{ oder } N\left\{\begin{matrix}H\\Hg\\Hg\\H\end{matrix}\right\}CyS\,O\right)$ zu Grunde zu legen. Diese Formel verlangt S = 6,53 Proc. Hg = 81,63 Proc. N = 5,71 Proc.; die von Claus aufgestellte Formel $HgCy_2S_2 + 2HgO$ verlangt: S = 8,56 Proc. Hg = 80,21 Proc. N = 3,74 Proc. Die Abweichungen in den verschiedenen Analysen lassen sich wohl

dadurch erklären, dafs auch dieser Körper dem Lichte ausgesetzt sich verändert; er verliert allmählich seine schön gelbe Farbe, die besonders an den dem Lichte zugekehrten Stellen in ein mifsfarbiges Grün übergeht. — Wir kennen durch Kane und Rammelsberg schon mehrere Verbindungen, die eine analoge Zusammensetzung besitzen, nämlich: Hg_2ClNH_2O, Hg_2BrNH_2O, Hg_2JNH_2O, $Hg_2(NO_3)NH_2O$ und $Hg_4(SO_4)N_2H_4O_2$. Dafs der in Rede stehende Körper zu dieser Gruppe von Verbindungen gehört, scheint mir durch folgende Reactionen bestätigt zu werden. Ebenso wie die gelbe Chlorverbindung Hg_2ClNH_2O durch eine Auflösung von Jodkalium in die braune Jodverbindung durch einfachen Austausch des Jods gegen das Chlor übergeführt wird, wird auch der gelbe Körper durch Jodkalium in die braune Jodverbindung verwandelt. Es zeigt sich bei beiden Reactionen eine Entwicklung von Ammoniak, die aber, wie Rammelsberg gezeigt hat, von der secundären Einwirkung des Jodkaliums auf die braune Jodverbindung herrührt. Wäre der gelbe Körper nach der Claus'schen Formel $HgCy_2S_2 + 2HgO$ zusammengesetzt, so sollte man, da Quecksilberrhodanid durch Jodkalium in Quecksilberjodid verwandelt und Quecksilberoxyd von demselben gelöst wird, nur die Bildung von rothem Quecksilberjodid erwarten; auch wäre die Ammoniakentwicklung nicht erklärbar. Schwieriger ist die Umwandlung der Chlorverbindung durch Rhodankaliumlösung in die entsprechende Rhodanverbindung. Dafs eine Umwandlung stattfindet, geht aus der Veränderung der Farbe hervor, da die schön gelbe Farbe der Rhodanverbindung leicht von der gelbweifsen Farbe der Chlorverbindung unterschieden werden kann. Auch zeigt das Product beim Erhitzen eine geringe Detonationserscheinung. Jedoch scheint die Umwandlung nur eine theilweise zu seyn, was wohl mit der oben beschriebenen nur unvollständigen Zersetzung des Quecksilberchlorids durch Rhodankalium im Zusammenhang steht. Der weifse Präcipitat verhält sich gegen Rhodankaliumlösung ganz anders, indem er sich mit Leichtigkeit in derselben auflöst.

Verhalten des Rhodankaliums gegen Quecksilberoxydulverbindungen.

Das Verhalten des Rhodankaliums gegen Quecksilberoxydulsalze ist etwas complicirter als das gegen Quecksilberoxydsalze, weil das Rhodankalium eine entschiedene Neigung besitzt, sich mit Quecksilberrhodanid zu Doppelsalzen zu vereinigen und daher, wenn ich mich so ausdrücken darf, die Quecksilberoxydulsalze prädisponirt unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber in Quecksilberoxydsalze überzugehen. In Betreff des Verhaltens des Quecksilberchlorürs gegen Rhodankalium habe ich die Angaben von Claus bestätigt gefunden, dafs unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber eine Lösung gebildet wird, die bei der Krystallisation Chlorkalium und Quecksilberkaliumrhodanid ausscheidet. Die Lösung verhält sich ganz wie ein Gemenge der Lösungen von Quecksilberchlorid und Rhodankalium.

Quecksilberrhodanür.

Wichtiger schien mir die Untersuchung des Verhaltens vom salpetersauren Quecksilberoxydul gegen Rhodankalium. Es kam hier darauf an, die Frage zu entscheiden, unter welchen Bedingungen sich ein Quecksilberrhodanür bildet. Das Quecksilberrhodanür war zwar schon von Claus dargestellt, doch seine eigene Angabe, dafs es zur Darstellung nöthig sey, verdünnte Auflösungen anzuwenden, sowie meine eigenen Versuche, die es lange in Zweifel liefsen, ob es mir gelingen würde, einen weifsen Niederschlag zu erhalten, sowie endlich die Angabe von Hermes, diesen weifsen Niederschlag niemals erhalten zu haben, zeigten an, dafs hier eine kleine Schwierigkeit zu überwinden sein möchte. Es ist mir nun auch nach mehreren Versuchen gelungen, das Quecksilberrhodanür zu erhalten und die Bedingungen seiner Bildung festzustellen. Die Hauptbedingung für die Bildung des Quecksilberrhodanürs ist ein bedeutender Ueberschufs an Quecksilberlösung; bei Anwendung eines solchen Ueberschusses und verdünnter, etwas saurer Lösungen unterliegt es keiner Schwierigkeit, einen weifsen oder auch einen grauen Niederschlag, der jedoch, einige Zeit sich selbst überlassen,

rein weifs wird, zu erhalten. Im andern Falle erhält man stets einen schwarzen aus metallischem Quecksilber und Quecksilberrhodanid bestehenden Niederschlag. Am zweckmäfsigsten und dem nachher zu besprechenden theoretischen Vorgange am meisten sich anschliefsend ist folgende Darstellungsweise des Quecksilberrhodanürs: Man setzt zu einer nicht zu concentrirten Lösung von Rhodankalium allmählich eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul; es entsteht alsdann ein schwarzer Niederschlag. Bei weiterem Zusatz bemerkt man jedoch bald, dafs die Bildung des schwarzen Niederschlags aufhört, und sich ein rein weifser Niederschlag bildet. Wenn man dann von dem schwarzen, meist aus metallischem Quecksilber bestehenden Niederschlage abfiltrirt, so bringt eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in dem Filtrat einen rein weifsen Niederschlag hervor, der nach Zusatz eines Ueberschusses von der Quecksilberlösung das Quecksilberrhodanür darstellt. Es ist übrigens, falls die Quecksilberlösung sauer ist, nicht nöthig, von dem schwarzen Niederschlage abzufiltriren; man braucht nur die Flüssigkeit mit dem schwarzgrauen Niederschlage 1 bis 2 Tage unter häufigerem Umrühren stehen zu lassen, nach welcher Zeit der Niederschlag, indem sich das Quecksilber allmählich auflöst, rein weifs wird. Der Niederschlag wird zuletzt mehremal mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das erhaltene Quecksilberrhodanür ist in kaltem wie kochendem Wasser unlöslich, wird von Kali und Ammoniak schwarz gefärbt, durch kalte Salzsäure in Quecksilberchlorür verwandelt, durch kochende dagegen unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber gelöst. Rhodankalium löst das Quecksilberrhodanür gleichfalls unter Zurücklassung von metallischem Quecksilber; die Lösung enthält Quecksilberkaliumrhodanid und giebt mit Ammoniak die bekannte Reaction. Auch in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd ist das Quecksilberrhodanür etwas löslich; die Lösung giebt mit Kali und Ammoniak einen mifsfarbig braunen Niederschlag, mit Salzsäure einen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Beim Erhitzen schwillt das Quecksilberrhodanür ebenso

wie das Quecksilberrhodanid auf, jedoch etwas schwieriger und giebt nicht so schöne schlangenförmige Formen wie dieses. Dem Lichte ausgesetzt wird es gleichfalls zersetzt. Bei der Analyse ergaben:

1) 0,8085 Gr. Substanz 0,7155 $BaSO_4$ und 0,715 HgS
2) 0,8355 » » 0,754 $BaSO_4$ und 0,7475 HgS.

Daraus ergiebt sich I) S = 12,15 Proc. Hg = 76,24 Proc. und II) S = 12,39 Proc. und Hg = 77,13 Proc., während die Formel $Hg_2Cy_2S_2$ 12,4 Proc. S und 77,52 Proc. Hg verlangt. Dafs der Körper Quecksilberrhodanür ist, unterliegt also keinem Zweifel und es fragt sich nur, auf welche Weise dasselbe sich trotz der Ausscheidung von metallischem Quecksilber gebildet hat und warum es nicht unter gewöhnlichen Verhältnissen durch doppelte Wahlverwandtschaft zwischen dem salpetersauren Quecksilberoxydul und Rhodankalium entsteht. Ich glaube, dafs der theoretische Vorgang der Bildung dieses Körpers auf folgende, einzeln von mir geprüfte Reactionen zurückgeführt werden mufs:

I) Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu einer Lösung von Rhodankalium, letztere im Ueberschufs, gesetzt, verhält sich zu dieser ähnlich wie zu einer Lösung von Cyankalium, d. h. es wird metallisches Quecksilber abgeschieden und es bildet sich Quecksilberrhodanid, das sich im überschüssigen Rhodankalium löst:

$$Hg_2N_2O_6 + 3KCyS = Hg + (HgCy_2S_2 + KCyS) + 2KNO_3.$$

II) Eine Lösung von Quecksilberkaliumrhodanid giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen Niederschlag, der Quecksilberrhodanür und Quecksilberrhodanid zugleich enthält:

$$2(HgCy_2S_2 + KCyS) + Hg_2N_2O_6 = 2HgCy_2S_2 + Hg_2Cy_2S_2 + 2KNO_3.$$

Vielleicht ist dieser Niederschlag kein Gemenge, sondern eine Verbindung von der Form $\left.\begin{matrix}Hg_2\\(Hg_2)\end{matrix}\right\}Cy_6S_6$.

III) Quecksilberrhodanid mit einer Lösung von salpeter-

saurem Quecksilberoxydul während einiger Zeit digerirt, wandelt sich in Quecksilberrhodanür um:

$$Hg\,Cy_2S_2 + Hg_2N_2O_6 = Hg_2\,Cy_2S_2 + HgN_2O_6.$$

Es hat diese Reaction wohl ihren Grund in der wenn auch nur geringen Löslichkeit des Quecksilberrhodanids in Wasser.

Demnach geht bei der obigen Darstellungsweise des Quecksilberrhodanürs folgendes vor sich: In der ersten Zeit des Zusatzes des salpetersauren Quecksilberoxyduls bildet sich nach Reaction I eine Lösung von Quecksilberkaliumrhodanid, während sich metallisches Quecksilber ausscheidet; bei weiterem Zusatz der Quecksilberlösung entsteht nach Reaction II ein weifser Niederschlag, der Quecksilberrhodanid und Quecksilberrhodanür enthält; durch einen Ueberschufs von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird endlich nach Reaction III das im Niederschlage enthaltene Quecksilberrhodanid in Quecksilberrhodanür umgewandelt, von dem sich ein Theil in dem entstandenen salpetersauren Quecksilberoxyd auflöst.

Indem ich mit den mitgetheilten Resultaten meiner Versuche glaube, einen kleinen Beitrag zur Kentnifs des in vielen Punkten nur ungenau bekannt gewesenen Verhaltens des Rhodankaliums gegen die Quecksilberverbindungen geliefert zu haben, fühle ich mich noch verpflichtet, Hrn. Professor Rammelsberg, der mich zur Bearbeitung des Gegenstandes aufgefordert und auch während der Arbeit mit Rath und That unterstützt hat, an dieser Stelle meinen Dank abzustatten.

VI. *Theorie der Abendröthe und verwandter Erscheinungen;* von Dr. E. Lommel,

Docent an der Universität und d. Polytechnikums in Zürich.

In den folgenden Zeilen ist eine auf das Princip der Beugung des Lichtes gegründete Theorie der Abendröthe und verwandter Erscheinungen in elementarer Darstellung entwickelt, deren Grundgedanke von mir schon früher[1]) ausgesprochen und analytisch behandelt worden ist. Ich erlaube mir, diese Theorie hier in einer neuen und wie mir scheint, vervollkommneten Gestalt zu reproduciren und dabei einen Einwand zu besprechen, welcher gegen dieselbe erhoben worden ist.

1. Wenn von einem sehr weit entfernten leuchtenden Punkte ein Bündel paralleler Lichtstrahlen auf einen mit einer kleinen Oeffnung versehenen dunkeln Schirm trifft, so kann man sich die Elementarstrahlen, welche jeder Punkt der Oeffnung nach allen möglichen Richtungen in den Raum hinter den Schirm sendet, in unendlich viele Bündel paralleler Strahlen gruppirt denken. Dasjenige derselben, welches die einfallenden Strahlen fortsetzt, heifst *direct*, die andern *gebeugt*; der Winkel, welchen die Richtung eines gebeugten Bündels mit der Richtung der directen Strahlen bildet, heifst der *Beugungswinkel*. Befindet sich hinter der Oeffnung eine Linse (das Objectiv eines Fernrohrs oder die Krystalllinse des Auges), so wird diese die Strahlen eines jeden Bündels in *einem* Punkte vereinigen, den man erhält, indem man durch den optischen Mittelpunkt O mit der Richtung des Bündels eine Parallele zieht und auf dieser von O aus gegen den Beobachter die Brennweite der Linse abträgt. Die Vereinigungspunkte befinden sich demnach auf einer mit der Brennweite der Linse als Radius von deren optischem Mittelpunkt aus beschriebenen Halbkugel, bei einem

1) »Beiträge zur Theorie der Beugung des Lichts«; Grunert's Archiv Thl. XXXVI, 1861.

für unendliche Entfernung accommodirten Auge also auf der Netzhaut. In diesen Vereinigungspunkten interferiren die Strahlen eines jeden Bündels vermöge der Gangunterschiede, welche sie durch ihre Neigung zu den directen Strahlen erlangt haben; (die Wirkung der Linse alterirt bekanntlich diese Gangunterschiede nicht merklich). Je nach der Gröfse dieser Neigung werden sich die gebeugten Strahlen bald vollständig vernichten, bald mehr oder weniger unterstützen, und so auf der Halbkugel die bekannten zierlichen Beugungsbilder entwerfen. Behufs bequemerer Untersuchung kann man sich jeden Punkt des halbkugeligen Bildes auf die ebene Grundfläche der Halbkugel projicirt denken und ihm dort die nämliche Lichtstärke beilegen, welche er im ursprünglichen Bilde besafs. Sind die einfallenden Strahlen senkrecht zur Schirmebene, so projicirt sich ihr Vereinigungspunkt gerade in die Mitte jener Grundfläche. Nach bekannten Gesetzen, welche abzuleiten hier nicht der Ort ist, sind nun die Entfernungen der gleichvielten Maxima und Minima der Lichtstärke von der Bildmitte, wenn man ähnlich gestaltete Oeffnungen mit einander vergleicht, der Wellenlänge des angewendeten Lichts direct, und entsprechenden Dimensionen der Oeffnungen umgekehrt proportional.

Läfst man daher eine beugende Oeffnung immer kleiner und kleiner werden, so wird das erste Minimum einer jeden Farbe immer weiter von der Mitte des Bildes sich entfernen. Da nun die den kürzeren Wellenlängen entsprechenden Minima der Bildmitte stets näher liegen, als die den längeren Wellen zugehörigen, so kann man sich die Oeffnung endlich so klein denken, dafs für irgend eine Farbe das erste Minimum erst am Rande der Bildfläche, d. h. für einen Beugungswinkel von 90° eintreten müfste; für alle minder brechbaren Farben könnte alsdann gar kein Minimum mehr zu Stande kommen, wohl aber noch für die brechbareren. Sey z. B. die Breite eines geradlinigen Spaltes $= 0^{mm},0005688$, d. h. gleich der Wellenlänge des gelben Natriumlichtes (Linie D im Sonnenspectrum), so würde für diese Farbe das Minimum an den äufsersten Rand der Bildfläche zu liegen kommen; für

rothes Licht wäre ein Minimum gar nicht mehr vorhanden, für violettes aber (Linie *H*) würde ein solches schon für den Beugungswinkel von 42° 18′ eintreten. Indem also die brechbareren Strahlen ihren respectiven Minimis viel rascher zueilen, als die minder brechbaren, werden diese letzteren im gebeugten Lichte um so mehr vorherrschen, je weiter man sich von der Bildmitte, d. h. von der Stelle, wo das Bild der Lichtquelle entsteht, entfernt. In dem oben gewählten Beispiel würde das Verhältnifs der Intensitäten des violetten Lichts (Fraunhofer'sche Linie *H*, Wellenlänge = 0mm,0003968) und des rothen (Linie *B*, Wellenlänge = 0mm,0006897) für die Beugungswinkel 30′, 1°, 5°, 10° ausgedrückt seyn durch die Zahlen 0,9997, 0,9987, 0,9635, 0,8597[1]). Die Wirkung ist, wie diese Zahlen zeigen, besonders für die den directen zunächst liegenden gebeugten Strahlen freilich eine sehr schwache; wir werden aber in der Folge Umstände kennen lernen, durch welche sie gesteigert wird. Jedenfalls können wir behaupten, *dafs ein weifser Lichtpunkt, durch eine sehr enge Oeffnung betrachtet, zwar selbst weifs, aber von einer Aureole gebeugten Lichtes umgeben erscheint, das eine, wenn auch nur schwache, ja vielleicht unmerkliche, röthliche Nüance zeigt.*

2. Sind in einem dunkelen Schirme beliebig viele, unter sich gleiche Oeffnungen in unregelmäfsiger Anordnung angebracht, so wird jede derselben in jeder Beugungsrichtung einen resultirenden Strahl liefern; alle Resultanten derselben Richtung sind, was Intensität und Farbenmischung betrifft, unter sich gleich; die Interferenzerscheinung, welche sie auf der Bildfläche hervorbringen, wird daher blofs von den Gangunterschieden bedingt seyn, welche ihnen ihre Neigung zu den directen Strahlen verleiht. Wegen der Unregelmäfsigkeit der Anordnung der Oeffnungen werden sich aber jene Resultanten in keiner Beugungsrichtung gegenseitig ver-

1) Diese Zahlen sind berechnet aus dem bekannten Ausdruck

$$\left(\frac{\sin \pi b \sin \psi \lambda^{-1}}{\pi b \sin \psi \lambda^{-1}}\right)^2,$$

worin b die Breite des Spaltes bedeutet

nichten können, und ebenso wenig wird es eine Richtung geben, in welcher sie einander vollkommen unterstützen. Ueberhaupt ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dafs in irgend einer Richtung der Grad ihrer Concordanz ein gröfserer oder geringerer sey, als in einer andern. *Die Beugungserscheinung, welche der vielfach durchlöcherte Schirm erzeugt, ist also wesentlich dieselbe wie die, welche eine einzige seiner Oeffnungen hervorbringen würde,* nur tritt dieselbe mit proportional dem Quadrate der Oeffnungszahl erhöhter Intensität auf[1]).

Sind die einzelnen Oeffnungen so klein, wie oben angenommen wurde, so ist ihre Gleichheit nicht einmal erforderlich. Bei gröfseren ungleichen Oeffnungen wird das aus einer Lichtquelle herstammende gebeugte Licht selbst wieder weifs erscheinen, weil die Maxima der verschiedenen Farben nahezu zusammenfallen und so durch ihre Mischung wieder Weifs geben. Bei so kleinen Oeffnungen aber werden sich nur röthliche Nüancen mit röthlichen mischen können, und die Wirkung wird qualitativ dieselbe bleiben, wie bei einer einzigen Oeffnung. *Betrachtet man also einen entfernten weifsen Lichtpunkt durch einen Schirm, welcher von sehr kleinen willkührlich vertheilten Oeffnungen durchbohrt ist, so sieht man denselben selbst zwar weifs, aber von röthlichem gebeugtem Lichte umgeben; es ist dabei gleichgültig, ob die Oeffnungen unter sich gleich oder ungleich sind, wenn nur ihre Dimensionen eine gewisse Gränze nicht überschreiten.*

3. Kehren wir jetzt zur Betrachtung der Wirkung einer einzigen Oeffnung zurück, und vergleichen wir dieselbe mit der Wirkung eines gleichgestalteten dunkeln Schirmchens, welches dem parallelen Bündel der directen Strahlen oder der einfallenden Wellenebe in den Weg tritt.

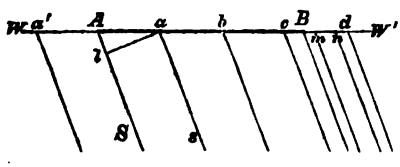
Wir lassen dabei die beugende Wirkung der Objectivöffnung oder der Pupille aufser Acht gegenüber derjenigen, welche eine kleine Oeffnung oder ein kleines Schirmchen hervorbringt; es kommt dieſs darauf hinaus, dafs wir uns

1) Auf dieses Räsonnement gründet sich bekanntlich die Theorie der Sonnen- und Mondhöfe.

gestatten, dieſs Objectiv und mit ihm die einfallende Welle als allseitig unbegränzt zu betrachten.

Sey nun A (Figur 1) ein beliebiger Punkt am Rande einer kleinen Oeffnung und AS ein von ihm ausgehender gebeugter Strahl, und schneide eine durch AS gelegte Ebene die Oeffnung längs der Geraden AB. Wollen wir nun die Resultante aller vom Streifen AB ausgehenden mit AS parallel gebeugten Strahlen bestimmen, so tragen wir auf AB, von A angefangen nach B hin, gleiche Stücke Aa, ab, bc ... auf, deren Länge so beschaffen ist, dafs der Gangunterschied Al der Randstrahlen AS und as für jedes einer solchen Abtheilung entsprechende Strahlenbündel gerade eine ganze Wellenlänge beträgt. Alsdann verschwindet die Wirkung der vollständigen Bündel Aa, ab, bc, ... ganz, weil in jedem sich zu einem beliebigen Strahle ein anderer angeben läfst, der gegen ihn um eine halbe Wellenlänge verschoben ist, und nur die Wirkung des unvollständigen Bündels cB (dessen Breite in der Figur kleiner als $\frac{1}{2}cd$ angenommen ist) bleibt übrig. Tritt jetzt, ohne dafs im Uebrigen etwas geändert wird, an die Stelle der kleinen Oeffnung ein mit ihr congruenter kleiner Schirm, und macht man die nämliche Construction wie vorher, so stellt AB den Schnitt des Schirmchens, die bis in's Unendliche verlängert gedachten Geraden AW und BW' dagegen stellen den Schnitt der unbegränzten Lichtwelle dar. Theilt man nun die Gerade WW' von dem Punkt A aus nach rechts und links, wie oben angegeben, in die gleichen Theile Aa, ab, bc, cd, ..., Aa', ..., so bringen die Strahlen, welche von den Wellenstücken AW und dW' ausgehen, keine Wirkung hervor, und die zwischen A und B auf das dunkle Schirmchen fallenden werden ganz abgehalten. Es kann also blofs noch der Theil Bd der Welle zur Wirkung kommen. Ist aber m der Mittelpunkt von cd, und macht man $dn = Bm$, so

Figur 1.



vernichten sich die Bündel Bm und dn gegenseitig, weil sie in ihrem Gange um eine halbe Wellenlänge differiren; wirksam bleibt also nur noch das Bündel mn, welches sich von dem bei der kleinen Oeffnung übrig gebliebenen cB nur dadurch unterscheidet, dafs es um $\frac{1}{2}\lambda$ gegen dasselbe verschoben ist. Das Bündel mn wird also dieselbe Amplitude, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen, und genau dieselbe Intensität liefern wie das Bündel cB. Nur wenn der Strahl AS senkrecht steht zur Wellenebene, also für die directen Strahlen, läfst sich die angegebene Construction nicht durchführen. Aber in diesem Falle werden alle wirklich auf das Objectiv treffenden directen Strahlen in dessen Brennpunkt vereinigt.

An dieser Schlufsfolgerung wird nichts geändert, wenn wir in der Figur $cB > \frac{1}{2}cd$, oder $Aa > AB$ annehmen. Ebenso bleibt sie auch noch anwendbar, wenn man es nicht mit *einer* Oeffnung und mit *einem* Schirmchen, sondern mit einer beliebigen Gruppe von Oeffnungen oder Schirmchen zu thun hat. Wir können daher jetzt folgenden Satz aussprechen.

Die Beugungserscheinung, welche durch ein dunkles Schirmchen oder durch eine Gruppe dunkler Schirmchen hervorgebracht wird, ist vollkommen identisch mit derjenigen, welche von einer gleichgestalteten Oeffnung oder Gruppe von Oeffnungen herrührt, mit alleiniger Ausnahme desjenigen Punktes, in welchem die directen Strahlen sich vereinigen. In diesem nämlich sammelt sich stets alles Licht, welches von den Schirmchen nicht aufgehalten wird.

Die Wirkung eines durchbohrten Schirmes unterscheidet sich daher von derjenigen einer Schirmchengruppe, welche gleichsam das Negativ von jenem ist, dadurch, dafs im ersten Falle sowohl das directe als das gebeugte Licht von den lichtdurchlassenden Stellen des Schirmes abhängt, im zweiten Falle dagegen das directe Licht von den hellen, das gebeugte von den dunkeln Stellen. In jenem Falle schliefst sich das gebeugte Licht seiner Intensität nach stetig an das directe an, in diesem aber findet ein solcher Anschluſs nicht Statt.

Vermehrt man die Oeffnungen eines dunklen Schirmes, etwa bis ihre Gesammtfläche dem Inhalt des dunkel gebliebenen Theiles gleich kommt, so wird dadurch sowohl das directe als das gebeugte Licht an Intensität gewinnen; *vermehrt man aber ebenso die Schirmchen einer Schirmchengruppe, so wird dadurch das gebeugte Licht vermehrt, das directe aber geschwächt.*

4. Trifft also ein von einem unendlich entfernten weifsen Lichtpunkt herkommendes Bündel paralleler Strahlen (eine ebene Welle) senkrecht auf eine (ebene) Gruppe sehr kleiner dunkler Schirmchen, so wird ein hinter der Gruppe befindliches Auge die directen Strahlen zu einem weifsen Bilde des Lichtpunktes vereinigen, welches ringsum von gebeugtem und, vielleicht nur unmerklich, röthlich gefärbtem Lichte umgeben erscheint. Die Wirkung der Schirmchengruppe ist also die, dafs sie neben der geschwächten directen weifsen Lichtwelle noch röthlich gefärbte schief einfallende in's Daseyn ruft. Treffen diese, bevor sie zum Auge gelangen, neuerdings auf eine ähnliche Schirmchengruppe, so werden alle, die directe sowohl wie die gebeugten, von Neuem die beugende Wirkung derselben erfahren. Was die directen Strahlen betrifft, so werden sie, indem sie die zweite Gruppe direct passiren, zwar an Lichtstärke, nicht aber an Weifse verlieren; aufserdem werden sie von Neuem zur Entstehung gebeugten röthlichen Lichtes Anlafs geben. Die gebeugten Strahlen werden durch die zweite Gruppe nochmals gebeugt; von jedem gebeugten Strahlenbündel wird namentlich ein Theil in die Richtung der directen Strahlen zurückgebeugt; dasselbe hatte schon durch die erste Beugung an brechbareren Strahlen Einbufse erlitten, bei der zweiten Beugung werden in ihm nochmals die brechbareren Strahlen stärker geschwächt, als die weniger brechbaren, seine Tendenz zur röthlichen Färbung wird daher zunehmen. Zu dem directen gegen vorhin schwächeren weifsen Lichte wird sich also jetzt in dieselbe Richtung gebeugtes röthliches Licht gesellen, und so dessen Nüance röthlich erscheinen lassen, wenn auch vielleicht nur unmerklich. Es ist leicht zu übersehen, dafs

Aehnliches auch von den gebeugten Strahlenbündeln gilt, welche durch die zweite Gruppe direct hindurchgehen. Zu ihrem ohnedieſs von der ersten Beugung her schon rothen Licht wird sich noch das durch die zweite Beugung mit ihm parallel gewordene und noch tiefer geröthete Licht hinzufügen.

Durch Hinzukommen von weiteren mit den ersten parallelen Schirmchengruppen wird so das ursprünglich weiſse directe Licht mehr und mehr geschwächt, während immer mehr und durch die wiederholten Beugungen immer tiefer geröthetes Licht sich ihm beimischt. Die auf einander folgenden Schirmgruppen wirken gleichsam wie Siebe, welche das durchgehende Licht immer vollständiger von seinen brechbareren Strahlen befreien. *Der weiſse Lichtpunkt wird also, durch eine genügende Anzahl solcher Schirmchengruppen betrachtet, nicht nur selbst röthlich gefärbt erscheinen, sondern auch noch von einer stärker roth gefärbten Aureole gebeugten Lichtes umgeben seyn.*

Werden die Strahlen, statt durch eine Linse vereinigt, auf einem weiſsen Schirme aufgefangen, so wird auch dieser, wie man leicht einsieht, röthlich erleuchtet seyn müssen.

Zur Entstehung von Beugungserscheinungen ist es nicht nothwendig, daſs die Schirme vollkommen undurchsichtig seyen; es genügt, daſs dieselben weniger Licht durchlassen, als neben ihnen vorbeigeht. So wird z. B. die schon erwähnte Erscheinung der Höfe durch die beugende Wirkung der an sich durchsichtigen Nebelbläschen hervorgebracht.

5. Aus dem Bisherigen erklärt sich nun die rothe Farbe der Sonne bei ihrem Auf- und Untergange von selbst. In den untern Schichten der Atmosphäre schwebt eine Menge feiner Körperchen; für uns ist es zunächst gleichgültig, ob dieselben fest (wie z. B. organische und unorganische Stäubchen, die feinen Kohlentheilchen des Rauches etc.) oder flüssig (Wassertröpfchen oder Wasserbläschen von äuſserster Kleinheit, wie sie wahrscheinlich bei beginnender Verdichtung des Wasserdampfes entstehen) seyen. Steht die Sonne hoch über dem Horizont, so sind die Schirmchen-

gruppen, welche man senkrecht zu ihren Strahlen bilden kann, nicht zahlreich genug, um eine merkliche Wirkung hervorzubringen. Steht aber die Sonne dem Horizont nahe, so haben ihre Strahlen in den untern Schichten der Atmosphäre, welche gerade solche kleine Körperchen in Menge enthalten, einen hinlänglich weiten Weg zu durchlaufen, um die beugende Wirkung der Schirmchengruppen, welche man aus jenen Partikelchen bilden kann, in merklichem Grade zu erfahren. Jeder Punkt der Sonne mufs dadurch selbst röthlich und noch von stärker geröthetem gebeugtem Lichte umgeben erscheinen; indem sich nun die rothen Aureolen benachbarter Punkte übereinanderlagern, wird sich dem directen Lichte jedes Sonnenpunktes noch das gebeugte der Nachbarpunkte beigesellen und dadurch dessen Röthe nochmals vertiefen. Darum mufs bei *einer Lichtfläche die rothe Färbung noch auffallender hervortreten als bei einem isolirten Lichtpunkt.* Während die Lichtscheiben der Sonne und des Mondes am Horizont in prächtigem Orangeroth erglänzen, bemerkt man die röthliche Färbung auf- oder untergehender Fixsterne kaum. — Entfernte weifse Flächen, wie die Gletscher und Firnfelder der Alpen, dem Horizont nahe Wolken, zeigen, von der untergehenden Sonne beleuchtet, oft ein in's Purpurne ziehendes Roth, während eine in der Nähe befindliche weifse Mauer nur orangeroth gefärbt erscheint. Das von jenen reflectirte Licht hat nämlich bis zu unserm Auge noch eine hinlänglich dicke Luftschicht zu durchlaufen, um die beugende Wirkung der darin suspendirten Körperchen nochmals zu erfahren. Bisher haben wir es unentschieden gelassen, ob feste Körperchen oder feine Wassertheilchen die beugende Wirkung ausüben. Ohne Zweifel haben auch die festen Stäubchen einen grofsen Antheil daran; nehmen wir aber mit Forbes an, dafs hauptsächlich der Wasserdampf im Beginne seiner Verdichtung, d. h. wenn er, vorher noch vollkommen gasförmig, flüssiges Wasser in Gestalt von äufserst feinen Bläschen oder Tröpfchen auszuscheiden anfängt, dabei wirksam sey, so unterscheidet sich unsere Theorie von der seinigen blofs

dadurch, dafs die Eigenschaft des sich verdichtenden Wasserdampfes, die rothen Strahlen reichlicher durchzulassen, aus der Natur des Lichtes erklärt, und nicht blofs dem Wasserdampf, sondern ebenso gut jedem andern von feinen Partikelchen getrübten Mittel zugeschrieben wird. Die gegenwärtige Theorie ist somit auch der nämlichen Folgerungen fähig, wie die Forbes'sche, z. B. hinsichtlich der meteorologischen Bedeutung des Morgen- und Abendroths.

Uebrigens scheint mir, dafs die Morgen- und Abendröthe nur dann, wenn sie ganz besonders brillant auftritt und der ganze Morgen- oder Abendhimmel feurig erglüht, vorwiegend der Wirkung des Wasserdampfs im Uebergangszustande zugeschrieben werden darf. Wenn dagegen die auf- oder untergehende Sonne blofs als röthliche Scheibe, ähnlich dem Monde am Horizont, erscheint, so glaube ich, dafs die in der Atmosphäre schwebenden trockenen Stäubchen genügen, diese Färbung zu erklären. Ein ganz ähnliches Aussehen, wie in letzterem Falle, zeigt die Sonne auch bei Gegenwart von *Höhenrauch*, auch wenn sie noch hoch am Himmel steht. Hierher gehört ferner noch die rothe Farbe, welche die Sonne nach dem Berichte der Reisenden zeigt, wenn der Samum den Wüstenstaub aufgewirbelt hat.

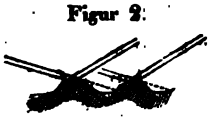
Das Spectrum der untergehenden Sonne ist in neuerer Zeit von Janssen genauer untersucht worden. Dasselbe erscheint gegen das violette Ende hin continuirlich geschwächt; in minder brechbarem Theile dagegen treten, bei sonst ungeschwächter Lichtstärke, zu den schon vorhandenen und nur deutlicher gewordenen Fraunhofer'schen Linien noch neue dunkle Linien hinzu. Diese letztere Erscheinung ist, meiner Ansicht nach, dem Absorptionsvermögen des gasförmigen Wasserdampfes zuzuschreiben, während die allgemeine Schwächung der brechbareren Strahlen von der beugenden Wirkung der feineren Wassertheilchen und Stäubchen herrührt.

Nach denselben Principien erklärt sich überhaupt die Thatsache, dafs unvollkommen durchsichtige, d. h. durch Beimischung sehr feiner Partikelchen getrübte Mittel die

minder brechbaren Strahlen leichter durchlassen als die brechbareren. Solche Mittel sind z. B. Flüssigkeiten, welche durch feinzertheilte Niederschläge getrübt sind, der Rauchquarz, das Milchglas, vielleicht auch das schwarze undurchsichtige Glas, welches die dunklen Wärmestrahlen reichlich durchläfst; ferner der Rauch, eine mit Rufs geschwärzte Glasplatte.

Endlich rechne ich noch hierher die von Hankel zuerst gemachte Beobachtung, dafs das Licht, welches unter sehr schiefer Incidenz von einer matten Glasplatte zurückgeworfen wird, röthlich gefärbt erscheint. Fällt nämlich weifses Licht unter einem kleineren Einfallswinkel auf die Platte, so wirken die zwischen den Erhabenheiten befindlichen kleinen Vertiefungen etwa wie kleine verschiedenartig orientirte Hohlspiegel, und zerstreuen daher die Lichtstrahlen nach verschiedenen Richtungen. Ein Spiegelbild der Lichtquelle kann daher nicht zu Stande kommen, und das diffuse zurückgeworfene Licht wird, trotz vielfacher aber unregelmäfsiger Interferenzen, weifs erscheinen. Sind aber die einfallenden Strahlen stark zur Platte geneigt, so gelangt blofs solches Licht ins Auge, welches auf den durch den Schliff in eine Ebene gebrachten Gipfeln der Erhabenheiten reflectirt wird, wie man diefs aus dem blofsen Anblick der Figur 2 erkennt.

Figur 2.



Es wird daher ein Bild der Lichtquelle, und zwar in röthlicher Nüance, gesehen werden; denn die schmalen Lichtbündel, welche von den Gipfeln der Hervorragungen zurückgeworfen werden, verhalten sich gerade so, als ob sie durch sehr kleine Oeffnungen hindurchgegangen wären.

6. In den »*Fortschritten der Physik im Jahre* 1861« ist bei Besprechung meiner eingangs erwähnten Abhandlung gegen den darin ausgesprochenen Gedanken, dafs das rothe Licht der untergehenden Sonne durch die beugende Wirkung kleiner Partikelchen verursacht werde, der Einwand erhoben worden, dafs man dabei nicht einsehe, wohin das complementare blaue Licht komme. Wenn nämlich bei an-

dern Interferenzerscheinungen Farben aus weifsem Licht erzeugt werden, so geschehe es immer so, dafs Alles (Durchgegangenes und Reflectirtes) zusammengenommen wieder Weifs giebt. In diesem Falle sey das von den Schirmchen aufgehaltene (reflectirte, absorbirte) Licht offenbar weifs, und somit sollte diefs für die Gesammtheit des durchgegangenen Lichtes auch gelten.

Hierauf läfst sich Folgendes entgegnen. Die ganze, im Vorigen entwickelte Theorie ist auf die Hypothese gegründet, *dafs die Gesetze der Beugung ganz unabhängig von der Gröfse der Oeffnungen gelten*, auch wenn diese noch so grofs oder klein sind. Ich glaube nicht, dafs diese Annahme mit Erfolg bestritten werden kann; wenigstens ist dieselbe bisher stillschweigeud immer anerkannt worden, und mir ist keine Thatsache bekannt, welche derselben widerspricht. Giebt man aber zu, dafs die Beugungsgesetze auch noch für so kleine Oeffnungen gelten, so ist der Satz, dafs durch sie die violetten Strahlen in höherem Grade geschwächt werden als die rothen, als nothwendige Consequenz der Undulationstheorie zu betrachten.

Bei andern Interferenzerscheinungen, z. B. den Farben dünner Plättchen, giebt das durchgelasssene Licht mit dem reflectirten allerdings wieder Weifs. Für die Beugungserscheinungen aber gilt dieser Satz überhaupt nicht, mögen nun die beugenden Oeffnungen grofs oder klein seyn. Hier ist nämlich das von den undurchsichtigen Theilen aufgehaltene Licht weifs, wie das einfallende. Demnach müfste, wie richtig bemerkt worden, auch das gebeugte Licht zusammengefafst wieder Weifs geben. Hierzu wäre nöthig, dafs z. B. für eine spaltförmige Oeffnung das Integral

$$2\int_0^{\frac{1}{2}\pi}\left(\frac{\sin(\pi b\lambda^{-1}\sin\psi)}{\pi b\lambda^{-1}\sin\psi}\right)^2 d\psi,$$

welches für jede Farbe die Gesammtintensität des gebeugten Lichtes ausdrückt, von λ unabhängig wäre, was aber offenbar nicht der Fall ist. Gegen die Beugungserscheinungen

läfst sich also überhaupt der obige Einwand nicht geltend machen.

Die im vorigen Paragraphen aufgezählten und als Beugungsphänomene aufgefafsten Thatsachen haben Babinet veranlafst, als *Postulat* den Satz aufzustellen, dafs die Strahlen kurzer Wellenlänge durch Hindernisse, welche nicht specifischer Natur sind (das heifst wohl durch feine Körperchen, gleichviel aus welcher Materie sie bestehen) eher vernichtet werden, als die längeren Wellen. Dieser Satz ist z. B. in *Billet, Traité d'optique physique, Tome I p.* 166, als »Babinet's Princip« aufgeführt. Die gegenwärtige Arbeit, ebenso wie die frühere oben citirte, können daher als Versuche betrachtet werden, dieses bisher nicht bewiesene Princip von Babinet mit den Grundlehren der Undulationstheorie zu verknüpfen.

VI. *Bestimmung der Brechungsexponenten und specifischen Gewichte einiger flüssigen Haloidverbindungen; von Dr. A. Haagen.*

Die nachfolgenden Bestimmungen, welche ich im Laboratorium des Hrn Prof. Landolt ausgeführt habe, sind zu dem Zwecke unternommen worden, die Refractionsaequivalente einer Anzahl von Elementen abzuleiten.

Zur Ermittelung der Brechungsindices dienten zwei Meyerstein'sche Spectrometer. Das gröfsere mit Nonien-Ablesung von 10 Secunden gestattete die Exponenten sicher auf vier Decimalen, schwankend in der fünften um vier Einheiten zu bestimmen. Das kleinere Instrument, welches zur Untersuchung der rauchenden Chlorverbindungen benutzt wurde, liefs die Winkel auf eine Minute ablesen; die mit demselben ermittelten Indices sind auf drei Decimalen genau, die vierte schwankt um drei bis vier Einheiten. Die angewandte Methode war stets die der Minimalablenkung.

Als Lichtquelle wurde eine Geifsler'sche Wasserstoffröhre benutzt, und die Brechungsexponenten in Bezug auf die drei Hauptlinien des Wasserstoffspectrums bestimmt, von welchen bekanntlich die rothe (α) mit der Fraunhofer'schen Linie *C*, die grüne (β) mit *F* übereinstimmt, während die violette (γ) zwischen *G* und *H* liegt.

Die Brechungsindices sind sämmtlich bei der Temperatur 20° festgestellt worden. Um diese zu ermitteln, tauchte in die im Hohlprisma enthaltene Flüssigkeit ein in Zehntel-Grade getheiltes, mit sehr kleinem Quecksilbergefäfs versehenes Thermometer. Das gefüllte Prisma wurde in einem Luftbade einige Grade über 20° erwärmt, sodann auf das Spectrometer gebracht, und die Bestimmung der Minimalablenkung eines Strahles vorgenommen, wenn die Temperatur genau auf 20° gesunken war. Wiederholte Einstellungen nach jedesmal vorher gegangener neuer Erwärmung des Prisma's wichen bei Anwendung des grofsen Spectrometers nie mehr als 10, höchstens 20 Secunden von einander ab, was im Brechungsexponenten einen Unterschied von vier bis acht Einheiten in der fünften Decimale ausmacht.

Aus den erhaltenen Brechungsindices für den rothen und violetten Strahl habe ich die Constanten der Cauchy'schen Dispersionsformel $\mu = A + \frac{B}{\lambda^2}$ berechnet. Setzt man:

$$\mu_\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2_\alpha} \text{ und } \mu_\gamma = A + \frac{B}{\lambda^2_\gamma}.$$

so ergiebt sich:

$$B = \frac{\mu_\gamma - \mu_\alpha}{\frac{1}{\lambda^2_\gamma} - \frac{1}{\lambda^2_\alpha}}; \quad A = \mu_\gamma - \frac{B}{\lambda^2_\gamma},$$

oder mit Einführung der Werthe für die in Hunderttausendsteln des Centimeters ausgedrückten Wellenlängen:

$$\lambda_\alpha = 6{,}564 \text{ und } \lambda_\gamma = 4{,}339 \text{ (Plücker)}$$

$$B = \frac{\mu_\gamma - \mu_\alpha}{0{,}029906}; \quad A = \mu_\gamma - \frac{B}{18{,}327}.$$

Die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten sind ebenfalls genau bei der Temperatur 20° ermittelt worden, und

beziehen sich auf Wasser von dem nämlichen Wärmegrade als Einheit. Zur Bestimmung derselben diente ein 6 CC. fassendes Piknometer mit Hals von $\frac{1}{4}^{mm}$ innerem Durchmesser. Die geforderte Temperatur wurde durch Einsenken in ein Wasserbad ertheilt.

In Bezug auf die angegebenen Siedepunkte der Substanzen bemerke ich noch, dafs dieselben mit Hülfe geprüfter Geifsler'scher Thermometer bestimmt wurden, und hinsichtlich der niedrigeren Temperatur des aus dem Siedegefäfs herausragenden Theiles des Quecksilberfadens corrigirt sind. Die Barometerstände sind auf 0° reducirt.

Die untersuchten Verbindungen waren folgende:

1) *Vierfach Chlorkohlenstoff* $C Cl_4$. Das Präparat wurde nach der Methode von Hofmann durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Antimonchlorid dargestellt, und durch Schütteln mit Kalilauge und Wasser gereinigt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium zeigte dasselbe einen constanten Siedepunkt von 75°,5 bei 739,4^{mm} Barometerstand. Als spec. Gewicht (d), und Brechungsexponenten (μ_α, μ_β, μ_γ) ergaben sich folgende Zahlen:

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,5947	1,45789	1,46753	1,47290.

$A = 1{,}44624.$ $B = 0{,}50191.$

2) *Chloroform.* $C H Cl_3$. Käufliches Chloroform wurde mit Wasser geschüttelt, durch Chlorcalcium vollständig getrocknet und hierauf destillirt. Bei weitem der gröfste Theil der Flüssigkeit ging bei dem constanten Thermometerstand 60°,5 über. Bar. 743,2^{mm}.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,4930	1,44403	1,45294	1,45821.

$A = 1{,}43303.$ $B = 0{,}47415.$

3) *Aethylenchlorür.* $C_2 H_4 Cl_2$. Die Verbindung stellte ich nach dem Verfahren von Limpricht durch Einleiten von Aethylengas in eine Chlormischung dar, mit der Vorsicht, dafs das Aethylen stets im Ueberschufs vorhanden war. Die auf gewöhnliche Weise gereinigte Flüssigkeit siedete zum gröfsten Theile constant bei 85°,0. Bar. 762,7^{mm}.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,2562	1,44201	1,45038	1,45511.
	$A = 1{,}43184$	$B = 0{,}43804.$	

4) *Bromaethyl.* C_2H_5Br. Ein durch Einwirkung von Brom und amorphem Phosphor auf Alkohol dargestelltes, und durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigtes Präparat zeigte nach dem Trocknen gröfstentheils den Siedepunkt 40°,2 bei 745,5^{mm} Bar.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,4600	1,42132	1,43074	1,43629.
	$A = 1{,}40952$	$B = 0{,}50416.$	

5) *Bromamyl.* $C_5H_{11}Br$. Die Darstellung der Verbindung geschah nach der gewöhnlichen Weise durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Amylalkohol. Die mit sehr viel Wasser gewaschene und hierauf mit Chlorcalcium behandelte Flüssigkeit zeigte keinen vollkommen constanten Siedepunkt, der gröfste Theil ging indefs bei 118°,8 über. Bar. 752,7^{mm}. Diese Portion gab folgende Zahlen:

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,2045	1,43856	1,44683	1,45294.
	$A = 1{,}42721$	$B = 0{,}48441.$	

6) *Aethylenbromür.* $C_2H_4Br_2$. Die Substanz wurde durch Einleiten von gereinigtem Aethylengas in Brom dargestellt. Bei der Destillation der entwässerten Flüssigkeit ging die Hauptmenge bei 131°,6 über. Bar. 769,8^{mm}.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
2,1827	1,53389	1,54811	1,55658.
	$A = 1{,}51601$	$B = 0{,}76429.$	

7) *Jodmethyl.* CH_3J. In ein Gemenge von 50 Th. Methylalkohol und 100 Th. Jod wurden nach und nach 10 Th. amorphen Phosphors eingetragen und nach beendigter Einwirkung destillirt. Die gewaschene und entwässerte Flüssigkeit zeigte den Siedepunkt 43°,7 bei 763,5 Bar.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
2,2636	1,52434	1,54243	1,55387.
	$A = 1{,}50103$	$B = 0{,}99484.$	

8) *Jodaethyl.* C_2H_5J. Ein auf die gewöhnliche Weise dargestelltes Präparat besafs den Siedepunkt 73°,0 bei 762^{mm},0 Bar.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,9350	1,50812	1,5244	1 ,53437.

$A = 1{,}48775$ $B = 0{,}87775$.

Ein zweites Präparat, welches aus einer gröfseren Menge käuflichen Jodaethyls, die zuvor durch Waschen mit Wasser von beigemengtem Alkohol befreit und hierauf über Chlorcalcium getrocknet worden war, durch fractionirte Destillation abgeschieden wurde, siedete vollkommen constant bei 72°,2 während des Barometerstandes 747,8^{mm}.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,9380	1,50868	1,52509	1,53513.

$A = 1{,}48815$ $B = 0{,}88444$.

9) *Jodamyl.* $C_5H_{11}J$. Bei der Destillation eines nach der gewöhnlichen Weise dargestellten Präparates blieb das Thermometer längere Zeit stationär bei 147°,0 Bar. 739,4^{mm}. Diese Portion gab folgende Beobachtungsresultate:

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,4734	1,48714	1,49923	1,50708.

$A = 1{,}47141$ $B = 0{,}67172$.

10) *Schwefelkohlenstoff* CS_2. Eine gröfsere Menge käuflicher Substanz wurde zur Entfernung von Schwefelwasserstoff mit verdünnter Kalilauge geschüttelt und nach dem Entwässern destillirt. Die zuerst übergegangene Hälfte, nochmals rectificirt, zeigte zum gröfsten Theile den constanten Siedepunkt 47°,7 bei 745,5^{mm} Bar.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,2661	1,61736	1,65234	1,67482

$A = 1{,}57199$ $B = 1{,}93589$.

11) *Schwefelchlorür* S_2Cl_2. Käufliches Präparat unterwarf man wiederholten fractionirten Destillationen. Dabei liefs sich eine gröfsere Menge Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkt 137°,7 bei 761,4^{mm} Bar. abscheiden. Bei der Bestimmung der Brechungsexponenten zeigte sich, dafs die Flüssigkeit von den drei Strahlen des Wasserstoffspectrums allein den rothen ohne Schwächung durchliefs; der grüne

war nur undeutlich sichtbar und der violette vollständig absorbirt. Es konnte daher blofs der Brechungsindex μ_α bestimmt werden.

d	μ_α
1,6628	1,64368.

12) *Phosphorchlorür* PCl_3. Das zu den Beobachtungen dienende Präparat war aus einer gröfsern Menge flüssigen Chlorphosphors durch fractionirte Destillation abgeschieden und besafs den constanten Siedepunkt 76°,7 bei 745,9^{mm} Bar.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,5774	1,50831	1,52312	1,52449

$A = 1{,}49553$ $B = 0{,}54513$.

13) *Arsenchlorür.* $AsCl_3$. Durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf frisch sublimirtes Arsen dargestellt und von freiem Chlor durch Destillation über eine neue Portion Arsen gereinigt. Zu den Beobachtungen diente die bei dem constanten Siedepunkt 128° (Bar. 754^{mm}) übergegangene Portion. Kleines Spectrometer.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
2,1668	1,5920	1,6123	1,6248

$A = 1{,}5662$ $B = 1{,}10325$.

14) *Antimonchlorid* $SbCl_5$. Die Verbindung war auf die gewöhnliche Weise durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf Antimon dargestellt und durch längeres Erwärmen im Wasserbad von überschüssigem Chlor befreit. Die schwach gelbliche Flüssigkeit liefs von den drei Strahlen des Wasserstoffspectrums nur den rothen durch.

d	μ_α
2,3461	1,5845.

15) *Zinnchlorid.* $SnCl_4$. Das nach bekannter Methode dargestellte, vollkommen wasserhelle Präparat besafs den constanten Siedepunkt 112° bei 754,9^{mm} Bar.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
2,2328	1,5070	1,5225	1,5318

$A = 1{,}48735$ $B = 0{,}83712$.

16) *Siliciumchlorid* $SiCl_4$. Eine gröfsere Menge durch Einwirkung von Chlorgas auf ein Gemenge von Kieselsäure

und Kohle dargestellter Substanz wurde durch Schütteln mit Quecksilber von überschüssigem Chlor befreit und hierauf destillirt. Der Siedepunkt ergab sich zu 58° bei 756,0^{mm} Bar.

d	μ_α	μ_β	μ_γ
1,4878	1,4119	1,4200	1,4244

$A = 1{,}4020$ $B = 0{,}4224.$

17) *Chlornatrium.* Na Cl. In den nachfolgenden Bestimmungen, welche mit grofser Sorgfalt ausgeführt wurden, diente ein aus Friedrichshaller Steinsalz angefertigtes Prisma, dessen brechende Flächen, die einen Winkel von 45° 4′ 10″ miteinander bildeten, aufs vollkommste geschliffen und polirt waren. In die Masse war von oben eine zwei Centimeter tiefe cylindrische Höhlung gebohrt, in welche nach Anfüllen mit etwas Quecksilber die Kugel eines kleinen Thermometers eingeführt wurde, das die Temperatur des Prisma's zu bestimmen gestattete. Es zeigte sich, dafs die Brechungsexponenten des Steinsalzes von der Temperatur in sehr viel geringerm Grade abhängig sind, als diejenigen flüssiger Substanzen; so konnte für eine Temperaturdifferenz von 2° kaum ein Unterschied in der Ablenkung des Lichtstrahles erkannt werden. Bei 20° wurden folgende Brechungsexponenten erhalten:

μ_α	μ_β	μ_γ
1,54046	1,55319	1,56056

$A = 1{,}52460$ $B = 0{,}67694.$

Bei Anwendung einer Natronflamme ergab sich $\mu_D = 1{,}54413$.

Das specifische Gewicht des Steinsalzes, unter Petroleum bestimmt und auf Wasser reducirt, wurde $= 2{,}1543$ gefunden.

Aus den obigen Bestimmungen lassen sich nun für eine ziemliche Anzahl von Elementen die Refractions-Aequivalente, welche denselben in ihren flüssigen Verbindungen zukommen, berechnen. Für das Refractions-Aequivalent benutze ich

die von Landolt[1]) angewandte Formel $P\frac{\mu-1}{d}$, in welcher P das Atomgewicht und $\frac{\mu-1}{d}$ das specifische Brechungsvermögen darstellt. Bezeichnet R das Refractions-Aequivalent einer Verbindung, $r, r' \ldots$ diejenigen ihrer Elemente, und $m, m' \ldots$ die durch die chemische Formel gegebene Anzahl der Atome, so hat man die Relation:

$$R = mr + m'r' + m''r'' + \ldots,$$

aus welcher sich das Refractions-Aequivalent eines Elementes, wenn die der übrigen sowie R bekannt sind, leicht berechnen läfst, denn es ist z. B.

$$r = \frac{R - (m'r' + m''r'')}{m}$$

Für die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff hat Landolt die Refractions-Aequivalente aus flüssigen Verbindungen derselben berechnet, und bei Zugrundelegung des Brechungsexponenten μ_α und der Atomgewichte $H = 1$, $O = 16$, $C = 12$ folgende Werthe erhalten:

$$H_\alpha = 1{,}30;\ O_\alpha = 3{,}00;\ C_\alpha = 5{,}00.$$

Mit Hülfe dieser Zahlen können nun zunächst die Refractions-Aequivalente der Haloïde aus den Verbindungen, welche dieselben mit C und H geben, bestimmt werden. Der so erhaltene Werth für Chlor gestattet dann weiter die Refractions-Aequivalente derjenigen Elemente, welche flüssige Chloride bilden, festzustellen.

Ich habe die Refractions-Aequivalente nicht nur in Bezug auf μ_α, sondern auch mit Benutzung der Constante A der Cauchy'schen Dispersionsformel ermittelt. Zu diesem Zwecke waren zuerst aus den Beobachtungen von Landolt die Werthe $P\frac{A-1}{d}$ für die Elemente H, O und C zu berechnen, wobei sich ergab:

$$H_A = 1{,}29;\ O_A = 2{,}90;\ C_A = 4{,}86.$$

In der folgenden Tabelle sind zunächst für die oben angegebenen Verbindungen die specifischen Brechungsvermögen $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$ und $\frac{A-1}{d}$, sowie die durch Multiplication mit dem

1) Pogg. Ann. Bd. 123. S. 595.

Moleculargewicht P resultirenden Refractions-Aequivalente verzeichnet.

		P	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$
Vierfach Chlorkohlenstoff	CCl_4	154	0,2871	0,2797	44,21	43,07
Chloroform	$CHCl_3$	119,5	0,2974	0,2895	35,54	34,60
Aethylenchlorür	$C_2H_4Cl_2$	99	0,3519	0,3436	34,84	34,02
Bromaethyl	C_2H_5Br	109	0,2886	0,2805	31,46	30,57
Bromamyl	$C_5H_{11}Br$	151	0,3641	0,3547	54,98	53,56
Aethylenbromür	$C_2H_4Br_2$	188	0,2446	0,2364	45,98	44,44
Jodmethyl	CH_3J	142	0,2316	0,2213	32,89	31,42
Jodaethyl	C_2H_5J	156	0,2626	0,2517	40,96	39,27
Jodamyl	$C_5H_{11}J$	198	0,3306	0,3199	65,46	63,34
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	0,4876	0,4517	37,06	34,33
Schwefelchlorür	S_2Cl_2	135	0,3825		51,64	
Phosphorchlorür	PCl_3	137,5	0,3222	0,3141	44,30	43,19
Arsenchlorür	$AsCl_3$	181,5	0,2732	0,2613	49,59	47,43
Antimonchlorid	$SbCl_5$	299,5	0,2491		74,61	
Zinnchlorid	$SnCl_4$	260	0,2271	0,2183	59,05	56,76
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	170	0,2768	0,2702	47,06	45,93
Chlornatrium	$NaCl$	58,5	0,2509	0,2435	14,68	14,24

Aus diesen Zahlen lassen sich nun die Refract.-Aeq. $P\frac{\mu_\alpha - 1}{d} = r_\alpha$ und $P\frac{A-1}{d} = r_A$ folgender Elemente ableiten:

1) *Chlor*

berechnet aus:		r_α	r_A
	CCl_4	9,80	9,55
	$CHCl_3$	9,75	9,48
	$C_2H_4Cl_2$	9,82	9,57
	Mittel:	9,79	9,53
		± 0,04	± 0,04.

2) *Brom*

berechnet aus:			
	C_2H_5Br	14,96	14,40
	$C_5H_{11}Br$	15,68	15,07
	$C_2H_4Br_2$	15,39	14,78
	Mittel:	15,34	14,75
		± 0,36	± 0,34.

		r_α	r_A
3) *Jod*			
berechnet aus:	CH_3J	23,99	22,69
	C_2H_5J	24,46	23,10
	$C_5H_{11}J$	26,16	24,85
	Mittel:	24,87	23,55
		± 1,08	± 1,08
4) *Schwefel* ($Cl_\alpha = 9,79$ gesetzt)			
berechnet aus:	CS_2	16,03	14,74
	S_2Cl_2	16,03	
5) *Phosphor*			
berechnet aus:	PCl_3	14,93	14,60
6) *Arsen*			
berechnet aus:	$AsCl_3$	20,22	18,84
7) *Antimon*			
berechnet aus:	$SbCl_5$	25,66	
8) Zinn			
berechnet aus:	$SnCl_4$	19,89	18,64
9) *Silicium*			
berechnet aus:	$SiCl_4$	7,90	7,81
10) *Natrium*			
berechnet aus:	NaCl	4,89	4,71.

Ich stelle schliefslich in nachstehender Tabelle die erhaltenen Refractions-Aequivalente, und zugleich die aus denselben durch Division mit dem Atomgewicht sich ergebenden Werthe für das specifische Brechungsvermögen der betreffenden Elemente zusammen. Aufserdem sind zur Vergleichung die schon früher von Schrauf[1]) gegebenen Refractions-Aequivalente $P\frac{n^2-1}{d}$ beigefügt, welche Derselbe aus folgenden Beobachtungen berechnet hat:

1) Pogg. Ann. Bd. 127, S. 344. Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 52, S. 176. Die Schrauf'schen Zahlen, bei welchen sich die specifischen Gewichte auf Luft beziehen, habe ich durch Multiplication mit 773,48 auf Wasser umgerechnet.

1) Wasserstoffgas. $d = 0{,}0685$; $\mu = 1{,}000138$. Dulong.
2) Chlorgas. $d = 2{,}47$; $\mu = 1{,}000772$. Dg.
3) Brom, abgeleitet aus Phosphorbromür PBr_3. $d = 2{,}88$; $A = 1{,}63901$. Dale und Gladstone.
4) Jod, berechnet aus Jodaethyl. $d = 1{,}9228$; $A = 1{,}48489$. D. und Gl.
5) Sauerstoffgas. $d = 1{,}1026$. $\mu = 1{,}000272$. Dg.
6) Schwefel. $d = 2{,}065$; $\mu = 2{,}053$. Schrauf.
7) Phosphor. $d = 1{,}823$; $\mu = 2{,}106$. D. und Gl.
8) Arsen, berechnet aus Arsentriaethyl. $d = 1{,}151$; $\mu = 1{,}44795$. D. und Gl.
9) Antimon, wurde von Schrauf blofs für den metallischen Zustand berechnet.
10) Kohlenstoff. Diamant. $d = 3{,}55$; $\mu = 2{,}434$. Schr.
11) Silicium, berechnet aus Quarz. $d = 2{,}65$; $\mu = 1{,}5439$. Miller.
12) Zinn, abgeleitet aus Zinnaethyl $(C_2H_5)_4Sn$. $d = 1{,}192$. $A = 1{,}44965$. D. und Gl.
13) Natrium, berechnet aus Kochsalzlösung, welche auf 100 Th. Wasser 35,4 Th. Chlornatrium enthielt. $d = 1{,}20$; $\mu = 1{,}3786$. Beer und Kremers.

	P	$P\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$	Refr. Aeq. von Schrauf
Wasserstoff	1	1,30	1,29	1,3000	1,2900	1,57
Chlor	35,5	9,79	9,53	0,2758	0,2685	8,58
Brom	80	15,84	14,75	0,1913	0,1844	18,85
Jod	127	24,87	23,55	0,1958	0,1854	23,10
Sauerstoff	16	3,00	2,90	0,1875	0,1813	3,03
Schwefel	32	16,03	14,74	0,5009	0,4606	16,32
Phosphor	31	14,93	14,60	0,4816	0,4710	16,81
Arsen	75	20,22	18,84	0,2696	0,2512	14,45
Antimon	122	25,66		0,2103		
Kohlenstoff	12	5,00	4,86	0,4167	0,4050	4,85
Silicium	28	7,90	7,81	0,2821	0,2789	6,27
Zinn	118	19,89	18,84	0,1686	0,1580	23,47
Natrium	23	4,89	4,71	0,2126	0,2048	4,54

Es zeigt sich hiernach bei denjenigen Elementen, deren Refractions-Aequivalente aus den Beobachtungen für den freien Zustand berechnet werden können, eine befriedigende Uebereinstimmung mit den von Landolt und mir abgeleiteten Werthen. Dieſs ist der Fall bei H, Cl, O, S und C, während dagegen bei P eine erhebliche Abweichung auftritt. In Bezug auf die von Schrauf aus zusammengesetzten Körpern bestimmten Refractions-Aequivalente findet nur bei Br und J, weniger bei Si Uebereinstimmung statt; bei As und Sn zeigt sich eine starke Verschiedenheit, welche ohne Zweifel darin begründet ist, daſs Schrauf die betreffenden Zahlen aus Arsenaethyl und Zinnaethyl berechnet hat, zwei Körpern, welche hinsichtlich Reindarstellung und Beobachtung sehr ungünstige Verhältnisse darbieten.

VII. *Ueber Tropfen und Blasen; von Frederick Guthrie,*

Prof. d. Chemie u. Physik am *Royal College* auf Mauritius.

(Ein vom Hrn. Prof. Quincke zunächst für die »Fortschritte der Physik« verfaſster Auszug aus zwei Abhandlungen des Verf. in den *Proceed. of the Roy Soc. Vol. XIII*, p. 444 und *Vol. XIV*, p. 22.)

Unter einem Tropfen versteht der Verf. eine Flüssigkeitsmasse die von der übrigen Flüssigkeit durch die Anziehung der Erde getrennt, und durch Anziehung ihrer kleinsten Theile zusammengehalten wird. Diese Definition schlieſst Dunst- oder Regentropfen aus, umfaſst jedoch nicht bloſs Tropfen, die fallen, sondern auch solche, die steigen.

Die erste Abhandlung enthält eine Reihe interessanter Versuche über die Gröſse von Flüssigkeitstropfen, welche sich an einem festen Körper, in einem Gase oder in einer anderen Flüssigkeit bilden.

Was den ersten Fall betrifft, so flieſst die Flüssigkeit

aus einem Gefäfs mit constantem Niveau durch einen Heber auf eine mit Baumwolle bekleidete Kugel, von deren unterem Ende die Tropfen in einen Trichter und dann in ein passendes Gefäfs fallen, in welchem sie gewogen werden. Das untere Rohr des Trichters ist seitlich gebogen, um das Spritzen der herabfallenden Tropfen zu vermeiden.

Das Niveau im ersten Gefäfse wird constant erhalten, entweder durch ein mit Flüssigkeit gefülltes und umgestürztes Glasgefäfs oder dadurch, dafs man langsam Flüssigkeit über den Rand des Gefäfses überfliefsen läfst. Die letztere Methode verdient bei leicht beweglichen Flüssigkeiten den Vorzug.

Die Geschwindigkeit der Tropfenbildung wurde einestheils durch Höher- oder Tieferstellen des Gefäfses mit constantem Niveau, anderentheils durch passende Belastung und Beugung des elastischen Glashebers regulirt.

Durch Versuche mit Cocosnufsöl ergab sich die Gröfse der Tropfen im Allgemeinen um so gröfser, je schneller die Tropfen sich folgten, je kürzer die zur Bildung der Tropfen nöthige Zeit war, wie dieſs übrigens früher schon von G. Hagen (Berl. Ber. 1845 S. 23) bei der Bildung von Wassertropfen beobachtet worden ist. Die Tropfen wurden an einer Elfenbeinkugel von $22^{mm},1$ Radius gebildet, deren Oberfläche mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen und dadurch matt geworden war. Die folgende Zusammenstellung giebt die Entstehungszeit T in Secunden und daneben das mittlere Gewicht der einzelnen Tropfen in Grammen.

I.

Cocosnufsöl.

Entstehungszeit	Tropfengewicht	Entstehungszeit	Tropfengewicht
"	gr	"	gr
0,417	0,0826	0,533	0,0733
0,433	0,0807	0,600	0,0732
0,450	0,0818	0,750	0,0710
0,467	0,0792	1	0,0660
0,483	0,0793	2	0,0571
0,500	0,0802	4	0,0556
0,517	0,0802	12	0,0520

Temp. = 29° C.

Aufser der eben erwähnten Abnahme der Tropfengröfse, wenn die Tropfen langsamer auf einander folgen, ergeben sich aus diesen Versuchen noch zwei secundäre Maxima bei $T = 0'',450$ und $0'',500$ oder $0'',517$. Das letztere dieser secundären Maxima ist dadurch ausgezeichnet, dafs bei der zugehörigen Geschwindigkeit, mit der die Tropfen einander folgen, statt der Tropfen auch ein zusammenhängender Strahl von der Elfenbeinkugel abfliefsen kann. Dieser Strahl wird sofort erhalten, wenn man etwas Oel auf die Elfenbeinkugel zu der zufliefsenden Flüssigkeit noch hinzugiefst. Durch leichte Erschütterungen löst sich der zusammenhängende Flüssigkeitsstrahl sofort wieder in Tropfen auf, und scheint die Erscheinung nach der Beschreibung des Verf. grofse Aehnlichkeit mit dem von Savart und Magnus (Berl. Ber. 1859 S. 76) an dicken Flüssigkeitsstrahlen beobachteten Erscheinungen zu haben.

Bei vielen Flüssigkeiten fehlen diese secundären Maxima, die nur bei ölartigen Flüssigkeiten, wie Syrup, Glycerin etc. auftreten.

Läfst man Salzlösungen verschiedener Concentration von der Elfenbeinkugel herabtropfen, so ergiebt sich aus dem Gewicht der einzelnen Tropfen und dem specifischen Gewichte der angewandten Salzlösung gleichzeitig das Volumen der einzelnen Tropfen, die bei diesen und den folgenden Versuchen in Zwischenräumen von 2'' einander folgten. Die Versuche mit einer wässerigen Lösung S von Chlorcalcium, welche etwa 42,5 Proc. Ca Cl enthielt und successive mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, oder einer Lösung von 1, 2, 3 ... 7 Theilen Kalisalpeter in 22 Theilen Wasser ergeben folgende Resultate.

II.

Chlorcalcium.			Kalisalpeter.			
Spec. Gewicht	Gewicht der einzelnen Tropfen	Volumen der einzelnen Tropfen	Spec. Gewicht	Gewicht der einzelnen Tropfen	Volumen der einzelnen Tropfen	Gewicht von $\dot{K}\dot{N}$ in einem Tropfen
	gr	cc.		gr	cc.	
1	0,1852	0,1852	1	0,1852	0,1852	gr
1,0039	0,1681	0,1675	1,0164	0,1861	0,1831	0,0085
1,0084	0,1729	0,1715	1,0341	0,1791	0,1732	0,0163
1,0172	0,1726	0,1697	1,0511	0,1771	0,1685	0,0241
1,0383	0,1672	0,1610	1,0680	0,1692	0,1584	0,0307
1,0720	0,1910	0,1782	1,0832	0,1780	0,1644	0,0405
1,1721	0,1958	0,1674	1,0987	0,1825	0,1662	0,0498
1,2786	0,2113	0,1653	1,1130	0,1861	0,1672	0,0592
1,4939	0,2256	0,1510				
Temp. = 28° C.			Temp. = 28°.			

Den wahrscheinlichen Grund der unregelmäfsigen Abnahmen der Tropfengröfse mit zunehmender Concentration der Chlorcalcium-Lösung sieht der Verf. in einer Bildung von Hydraten des Ca Cl. Er schliefst daraus, dafs eine Zunahme im Salzgehalt einen ähnlichen Einflufs auf die Tropfengröfse hat, wie die Zunahme der Entstehungszeit bei einer homogenen Flüssigkeit.

Die Versuche mit Salpeterlösung zeigen ein Minimum der Tropfengröfse bei einem specifischen Gewicht von 1,068, während die in einem Tropfen enthaltene Salzmenge nahezu proportional dem Salzgehalt der Flüssigkeit zunimmt. Die Regelmäfsigkeit der Aenderung der Tropfengröfse scheint dem Verf. auf das Nicht-Vorhandenseyn von Hydraten des Kalisalpeters hinzudeuten.

Der Verf. liefs ferner von einer halbkugelförmigen Platinschaale, deren Krümmungsradius $11^{mm},4$ war, in Zwischenräumen von 2″ Tropfen verschiedener Flüssigkeiten herabfallen, und bestimmte deren Gewicht und Volumen. Die Flüssigkeit floſs durch Papierstreifen über den Rand der Schaale nach deren Boden. Beim Quecksilber wurden statt der Papierstreifen Platinstreifen benutzt, die ebenso, wie die ganze Platinschaale mit etwas Natrium-Amalgamhaltigem Quecksilber

abgerieben worden, und dann mit reinem Quecksilber abgewaschen waren. Das Quecksilber benetzte in Folge dieser Operation das Platin, wie es scheint, weil dann die an der Platinoberfläche absorbirten Gasschichten (Sauerstoff?) fehlten.

III.

Flüssigkeit	Chemische Zusammensetzung	Spec. Gewicht	Gewicht der Tropfen	Volumen der Tropfen
			gr	cc.
Wasser	HO	1	0,1483	0,1483
Glycerin	$C_6H_8O_6$	1,2452	0,1280	0,1028
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	1,0017	0,0581	0,0580
Quecksilber	Hg	13,5728	0,7870	0,0580
Benzol	$C_{12}H_6$	0,8645	0,0478	0,0553
Terpentinöl	$H_{12}H_{16}$	0,8634	0,0433	0,0502
Alkohol	$C_4H_6O_2$	0,8163	0,0395	0,0496
Essigäther	C_4H_5O, $C_4H_3O_3$	0,8930	0,0415	0,0465
Essigsäure	$HOC_4H_3O_3$	1,0552	0,0454	0,0430

Temp. = 26° C.

Zu bemerken ist, dafs die Flüssigkeiten in drei Gruppen zerfallen, deren Tropfen-Volumen sich nahe wie 1 : 2 : 3 verhalten.

Um den Einfluſs der Krümmung der Kugelflächen auf die Gröſse der an denselben sich bildenden Tropfen kennen zu lernen, wurden die an Glasplatten oder an Glaskugeln von bekanntem Radius gebildeten Wassertropfen untersucht. Die einzelnen Versuche stimmten bei den kleineren Kugeln, die leichter benetzt erhalten werden konnten, besser unter einander überein, als bei den gröſseren Kugeln. Wie man aus der folgenden Zusammenstellung sieht, nimmt die Tropfengröſse mit dem Krümmungsradius der Kugel ab.

IV.

Wasser.

Krümmungsradius	Tropfengewicht	Krümmungsradius	Tropfengewicht
mm	gr	mm	gr
∞	0,2655	11,5	0,1512
113,1	0,2481	11,2	0,1490
70,1	0,2262	10	0,1432
47,2	0,2126	7,5	0,1336
17,5	0,1750	7,1	0,1288
15,1	0,1676		

Temp. = 22°,5 C.

Der Verf. sieht den Grund dafür, dafs die obere Basis des Tropfens sich um so mehr einem Maximalwerthe nähert, je gröfser der Krümmungsradius der Kugel ist, darin, dafs der Schwerpunkt der dünnen Flüssigkeitsschicht, von welcher der Tropfen herabhängt, näher an dem Schwerpunkte des hängenden Tropfens selbst liegt; der Contact zwischen dünner Schicht und Tropfen sey ausgedehnter und inniger, so dafs der Tropfen eine längere Zeit hindurch festgehalten werde und schwebe.

Dem Berichterstatter scheint die Entfernung der beiden Schwerpunkte von einander vollkommen unerheblich und der Grund einfach in der gröfseren Peripherie der oberen Basis des Flüssigkeitstropfens zu liegen, da nach der Theorie der Capillarität das Gewicht des Tropfens nahezu = der Capillaritätsconstante α multiplicirt mit der Länge jener Peripherie ist.

Dieſs beweisen die oben erwähnten Versuche von G. Hagen, sowie die Versuche des Verf. über Wassertropfen, die von horizontalen runden Scheiben aus dünnem Kupferblech herabfielen. Die Scheiben waren an vertikale Drähte gelöthet nnd durch momentanes Eintauchen in Salpetersäure und Abwaschen gereinigt worden. Die Gröfse der Tropfen nahm mit der Gröfse der Scheibe zu, wie folgende Zahlen zeigen.

V.

Wasser.

r Radius der Kupferscheibe	G Tropfengewicht	$\frac{G}{2r\pi}$
mm	gr	
6,350	0,1632	0,0041
5,08	0,1491	0,0047
3,81	0,0967	0,0040
2,54	0,0733	0,0046
1,27	0,0411	0,0052
	Mittel	0,00452

Tropft dieselbe Flüssigkeitsmenge von verschiedenen übereinander stehenden Glaskugeln von verschiedenem Durch-

messer herab, so folgen die Tropfen an der kleineren Kugel schneller auf einander, als an der gröfseren.

Die Gröfse der Wassertropfen war verschieden, je nach der Substanz der Kugel, an der sich die Tropfen bildeten; die Kugeln von Glas, Kork und Messing der folgenden Zusammenstellung hatten $7^{mm},1$, die übrigen 7^{mm} Radius.

VI.

Wasser.

	Spec. Gewicht	Tropfengewicht
		gr
Antimon	6,80	0,1198
Schwefel	2	0,1202
Cadmium	8,70	0,1218
Zink	6,86	0,1225
Blei	11,44	0,1226
Phosphor	2,08	0,1227
Wismuth	9,90	0,1228
Zinn	7,29	0,1242
Kork		0,1242
Glas		0,1297
Messing		0,1322

Temp. = 23° C.

Tropfte warmes Wasser von einer Thermometerkugel herab, so war das Gewicht der Tropfen um so kleiner, je niedriger die Temperatur des Thermometers war.

VII.

Wasser.

Thermometerkugel von $7^{mm},4$ Radius.

Temp.	Tropfengewicht
° C.	gr
40,3	0,1298
30,6	0,1307
20,4	0,1326

Versuche mit Terpenthinöl, Essigsäure, Alkohol, ergaben die Tropfengröfse nahezu unveränderlich mit der Tempera-

tur, doch war auch hier eine geringe Abnahme der Tropfengröfse mit steigender Temperatur zu erkennen.

Von Glas fiel Wasser in gleich grofsen Tropfen herab in atmosphärischer Luft, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlensäure. Den Grund der sehr geringen Unterschiede sucht der Verf. in einer Aenderung, welche die Cohäsion des Wassers durch absorbirtes Gas erfahre.

Der Verf. läfst die Tropfengröfse von der specifischen Cohäsion der Flüssigkeit abhängen, und unterscheidet dabei Steifigkeit (*stubborn cohesion*) und Festigkeit (*persistent cohesion*), die er dadurch definirt, dafs Talk wenig Steifigkeit und wenig Festigkeit, Glas viel Steifigkeit und wenig Festigkeit, Gold wenig Steifigkeit und viel Festigkeit, Eisen viel Steifigkeit und viel Festigkeit besitze. Bei Flüssigkeiten müsse man beide Arten Cohäsion in noch höherem Maafse unterscheiden. Von zwei verschiedenartigen Flüssigkeiten, die beide denselben Körper benetzen und von ihm herabtropfen, werde die Flüssigkeit mit gröfserer (*greatest*) Cohäsion schneller abtropfen, oder kleinere Tropfen bilden, als die andere. Anderseits werde die Flüssigkeit mit festerer (*stronger*) Cohäsion fester an der dünnen Flüssigkeitsschicht haften, die den festen Körper bedeckt, und dieſs werde das Herabfallen des Tropfens verzögern, d. h. seine Gröfse vermehren. Die Zunahme der Cohäsion haben also zwei entgegengesetzte Einflüsse. Die Festigkeit (*persistent cohesion*) veranlasse, dafs die Flüssigkeit Tropfenform annehme, die Steifigkeit (*stubborn cohesion*) verzögere das Herabfallen der Tropfen. Die Tropfengröfse messe also nur die Differenz von Steifigkeit und Festigkeit, und nehme proportional der Steifigkeit zu, proportional der Festigkeit ab.

Bei Quecksilber, Wasser und Glycerin sey die Steifigkeit verglichen mit der Festigkeit verhältnifsmäfsig gröfser, als bei anderen Flüssigkeiten. Keinesweges dürfe man aber voraussetzen, dafs die Festigkeit beim Quecksilber oder die Steifigkeit beim Alkohol ganz fehle.

Im Augenblick, wo ein Tropfen falle, sey seine S
keit im Gleichgewicht mit zwei Kräften, der Festigke
ihm Kugelform zu geben strebe, und der Anziehun
Erde. Da die Festigkeit bei derselben Flüssigkeit co
sey, so scheine es, als ob das Gewicht eines Tropfe
Maafs der Festigkeit gelten könne. Das sey aber nic
Fall, da die Peripherie des Tropfens an der Stelle,
losreifse, keine constante Gröfse habe. Im Gegentheil
man zugeben, dafs bei gröfseren Tropfen diese hyp
sche steife Oberfläche (*hypothetical surface of stubbo
hesion*) gröfser sey, als bei kleineren Tropfen. Ob
Gestalt eines Tropfens zu kennen, sey aus dem G
desselben nicht auf die Gestalt oder die Gröfse der
sion der Flüssigkeit zu schliefsen.

Wenn der Berichterstatter recht verstanden, so w
sich Steifigkeit und Festigkeit von einander untersc
wie die Elasticität und die Festigkeit bei festen Kö
oder Capillarität und Zähigkeit bei Flüssigkeiten. I
stere Eigenschaft hinge von der Anziehung ab, d
Theilchen einer Substanz im Zustande der Ruhe auf
der ausüben, die letztere dagegen von der Leichtigke
der die einzelnen Theilchen an einander verschobe
von einander getrennt werden können.

Mit blofsem Raisonnement ohne eingehende ma
tische Betrachtungen läfst sich wohl von der äufsers
plicirten Erscheinung der Tropfenbildung keine Erk
geben. Nichts desto weniger mag hier noch gestattet
einen Theil der Versuche mit der Theorie der Ca
tät zu vergleichen.

Ist G das Gewicht eines Tropfens, der von einer h
talen Kreisscheibe mit dem Radius r abfällt, so ist die
laritätsconstante α, d. h. die von der Längeneinheit (1'
Contactlinie gehobene Gewichtsmenge (mgr) Flüssigk
geben nahezu durch

$$\alpha = \frac{G}{2r\pi}.$$

Dabei wird angenommen, dafs der cylindrische Theil der Scheibe nur von einer unmerklich dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, und keine Flüssigkeit nach dem Abfallen des Tropfens an der Scheibe zurückbleibt. Setzt man nach den Versuchen von G. Hagen (vergl. Abh. Berl. Akad. 1845. Ueber die Oberfläche der Flüssigkeiten S. 42) die an der unteren Basis der Scheibe zurückbleibende Flüssigkeitsmenge proportional der dritten Potenz des Radius, oder

$$\alpha \cdot 2r\pi = G + r^3 x,$$

so ergiebt sich aus den oben erwähnten Versuchen mit Kupferplatten nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$\alpha = 0^{gr},0048353 \quad x = 0{,}000116.$$

Die beobachteten Gewichte lassen sich ziemlich gut durch diese Ausdrücke darstellen, indem sich findet

beob.	$0^{gr},1632$	$0^{gr},1419$	$0^{gr},0967$	$0^{gr},0733$	$0^{gr},0411$
ber.	$0^{gr}.1633$	$0^{gr},1392$	$0^{gr},1093$	$0^{gr},0752$	$0^{gr},0384.$

Die vom Verf. beobachteten Werthe weichen von den einzelnen Bestimmungen Hagen's nicht bedeutend ab, auch der Mittelwerth $\alpha = 4^{mgr},8353$ ist von dem Mittelwerthe der Hagen'schen gleichartigen Versuche 5,4688 wenig verschieden, aber erheblich kleiner, als der Werth für α, den Gay-Lussac, (7,565), G. Hagen (7,558) oder der Berichterstatter (8) durch die vertikale Steighöhe des Wassers in Glasröhren oder an Plangläsern gefunden haben. Es läfst sich aber grade bei Wasser wegen der Veränderlichkeit der Capillaritätsconstante desselben schwer entscheiden, wodurch die Nicht-Uebereinstimmung der Theorie und des Versuches bedingt ist.

Berechnet man aus den obenerwähnten Beobachtungen unter der Annahme, dafs das Gewicht der Tropfen verschiedener Flüssigkeiten proportional der Capillaritätsconstanten α sey, den Werth derselben, in dem man für Alkohol $\alpha = 2{,}509$ setzt, so findet man nahezu dieselben Werthe wie mit anderen Methoden (vergl. Berl. Ber. 1863 S. 71).

	berechnet aus dem Gewicht der Tropfen α mgr	beobachtet mit anderen Methoden α mgr
Wasser	9,421	8 (Q)
Glycerin	8,130	5,7 (W) bis 6,8 (M)
Buttersäure	3,690	2,807 (W)
Quecksilber	49,99	49,56 bis 55,21 (Q)
Benzol	3,036	2,998 (W)
Terpenthinöl	2,751	2,861 (F)
Alkohol	2,509	2,509
Essigäther	2,636	2,564 (W)
Essigsäure	2,884	2,973 (W)

NB. Es bedeuten die eingeklammerten Buchstaben die Beobachter, welche die Constanten bestimmt haben, (F) Frankenheim, (M) Mendéléef, (Q) Quincke, (W) Wilhelmy.

Nimmt man ferner nach den Versuchen von Brunner (Berl. Ber. 1857 S. 50) die Capillarconstante α des Wassers bei 20°,4 30°,6 und 40°,3 resp. zu 7,374 7,228 und 7,089 an, so berechnen sich, die Tropfen wieder proportional der Capillarconstante angenommen, die Gewichte zu

0^{gr},1326 0^{gr},1299 0^{gr},1275,

während der Verf. fand

0^{gr},1326 0^{gr},1307 0^{gr},1298.

Berücksichtigt man, dafs die vom Verf. untersuchten Substanzen nicht chemisch rein waren und die sogenannte Capillaritätsconstante bei derselben Flüssigkeit überhaupt Aenderungen zeigt, so ist die Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werthen wohl eine genügende zu nennen.

Möglich ist es auch, dafs in einzelnen Fällen die Flüssigkeiten die feste Substanz nicht vollkommen benetzten und dadurch die Tropfengröfse erheblich vergröfsert wurde; wenigstens hat der Berichterstatter bei Versuchen, die er im Jahre 1857 mit einer Messingkugel von 6^{mm} Radius und Wasser anstellte, ein ähnliches Verhalten beobachtet, wenn das Wasser die Kugel nicht vollkommen benetzte. Ueberhaupt

hat es grofse Schwierigkeiten, kugelförmige Körper während der Dauer des Versuches gleichmäfsig benetzt zu erhalten, und erhielt der Berichterstatter die besten Resultate, wenn er die ganze untere Fläche der Kugel (Uhrglas) mit Fliefspapier bekleidete, und dadurch fortwährend benetzt hielt. Das Mittel aus mehreren Versuchen mit destillirtem Wasser bei 17° C. ergab, wenn sich die Tropfen mit constanter Geschwindigkeit folgten, folgendes Gewicht der einzelnen Tropfen.

Substanz der Kugel	Radius der Kugel	Gewicht der abfallenden Tropfen
	mm	gr
Messing	6	0,1285
Glas	128	0,1525
Fliefspapier	128	0,1816

also Werthe, die denen des Verfassers sehr ähnlich sind.

Wilhelmy (Berl. Ber. 1863 S. 68) fand die Capillaritätsconstante α aus Versuchen an Platten aus Messing, gröfser als an Platten aus Glas, und an diesen wieder gröfser, als an Platten aus Zink. Dieselbe Reihenfolge haben diese drei Substanzen in der Tabelle VI.

Nimmt man die Capillaritätsconstante von Chlorcalciumlösung vom specifischen Gewichte 1,1721 zu 7,964 an, was nahezu mit dem Versuchen von Frankenheim übereinstimmt, so ergeben sich unter der Annahme, dafs das Gewicht der Tropfen proportional der Capillaritätsconstante ist, aus der Tabelle II folgende Werthe von α:

Chlorcalcium		Kalisalpeter	
Spec. Gewicht	α	Spec. Gewicht	α
	mgr		mgr
1	7,523	1	7,523
1,0039	6,836	1,0164	7,566
1,0084	7,031	1,0341	7,283
1,0172	7,018	1,0511	7,201
1,0720	7,766	1,0680	6,880
1,1721	7,964	1,0832	7,238
1,2786	8,592	1,0987	7,422
1,4939	9,175	1,1130	7,566

Frankenheim fand durch die Steighöhen in Capillarröhren für Chlorcalciumlösung

Sp. G. =	1,119	$\alpha = 7{,}945^{mgr}$
	1.178	7,964
	1,336	8,618,

für Salpeterlösung

Sp. G.	1,137	$\alpha = 7{,}276^{mgr}$,

d. h. Werthe, die denen des Verf. sehr nahe liegen.

Der zweite Theil der Abhandlung beschäftigt sich mit Tropfen, die in anderen Flüssigkeiten als Luft entstehen, und je nachdem das specifische Gewicht des umgebenden Mittels kleiner oder gröfser als das specifische Gewicht des Tropfens ist, fallen oder aufsteigen.

Die Glaskugel von $7^{mm},4$ Radius, von der die Wassertropfen herabfielen, wurde in ein trichterförmiges Gefäfs gebracht, und am Boden des Trichters ein mit einer Marke versehenes Probirröhrchen zum Auffangen der Tropfen befestigt. Trichter und Probirröhrchen wurden nach einander mit Luft, Terpenthinöl und Benzol gefüllt und der Wasserzufluſs so regulirt, daſs alle 5″ ein Tropfen sich bildete. Dann waren in Luft 57, in Terpenthinöl 26,7 und in Benzol 7 Tropfen nöthig, um das Probirröhrchen bis zur Marke zu füllen. Die Tropfen-Volumina verhielten sich also in Luft, Terpenthinöl und Benzol wie 1 : 2, 14 : 8,14.

Da Terpenthinöl und Benzol nahe dasselbe specifische Gewicht hatten (0,863 und 0,864), so konnte von diesem der Unterschied in der Tropfengröfse nicht allein herrühren. Bei demselben Zufluſs des Wassers folgten sich die Tropfen schneller in Luft, als in Terpenthinöl.

Wenn Wassertropfen in Luft fallen, so bildet sich aufser dem gröfseren Tropfen häufig noch ein kleinerer, der auf diesen folgt, und dieselbe Erscheinung zeigte sich noch auffallender in Benzol oder Terpenthinöl. Der Verf. sieht den Grund für die Bildung dieser secundären Tropfen in der Festigkeit (*persistent or retentive cohesion*) der Flüssigkeit, welche fast augenblicklich der abgefallenen Masse

Kugelform giebt, und den aufsen gelegenen Flüssigkeitstheilchen nicht Zeit läfst, sich mit der Hauptmasse zu vereinigen.

Bei Quecksilber, bildeten sich sogar aufser dem Haupttropfen zwei secundäre Tropfen verschiedener Gröfse, wenn das Quecksilber von einer amalgamirten Kupferkugel von 12mm,8 Radius in Glycerin in Zwischenräumen von 4″ herabtropfte. Die drei Tropfen wogen im Mittel

0gr,63447 0gr,01242 0gr,00229

oder zusammen 0gr,64918.

Eine grofse Reihe von Versuchen wurde bei 21°,3 C. an Quecksilbertropfen in verschiedenen Flüssigkeiten angestellt, die in Zwischenräumen von 5″ einander folgten.

Die folgende Zusammenstellung giebt neben dem Medium, in welchem sich die Tropfen bildeten, das specifische Gewicht desselben und das relative Gewicht des einzelnen Tropfens in Luft oder dem betreffenden Medium.

	Spec. Gewicht	Gewicht in Luft	Gewicht in Flüssigkeit
		gr	gr
Luft	0	0,7654	0,7654
Wasser	1	0,6975	0,6462
Glycerin	1,245	0,6151	0,5579
Benzol	0,864	0,5982	0,5601
Terpenthinöl	0,863	0,4350	0,4071

Der Verf. schliefst daraus folgendes:

1. Die Tropfengröfse der Flüssigkeit, welche unter gleichen Bedingungen durch verschiedene Medien tropft, hängt nicht allein von der Dichtigkeit dieses Mediums und der dadurch bedingten Gewichts-Aenderung des Tropfens ab.

Da die Flüssigkeiten in der vorstehenden Tabelle dieselbe Reihenfolge haben wie in Tabelle III. S. 132, so folgt ferner:

2. Wenn in Luft die Tropfen einer Flüssigkeit *A* gröfser als die Tropfen einer Flüssigkeit *B* sind, so sind auch die Tropfen einer dritten Flüssigkeit *C* in *A* gröfser als in *B*.

3. Wenn eine Flüssigkeit *A* in einer Flüssigkeit *B* gröfsere Tropfen als in einer Flüssigkeit *C* bildet, so bildet

auch eine Flüssigkeit *D* in *B* gröfsere Tropfen als in *C* unter sonst gleichen Verhältnissen.

Bemerkenswerth ist ferner, dafs Wasser in Luft die kleinsten, Quecksilber die gröfsten Tropfen bildet.

Der Verf. benutzt nun die Verschiedenheit der Tropfengröfse in sehr hübscher Weise, um den Procentgehalt des Gemisches zweier Flüssigkeiten, z. B. von Terpenthinöl und Benzol zu ermitteln, deren übrige physikalischen Eigenschaften (specifisches Gewicht, Siedepunkt, Dampfdichte, Brechungsvermögen) eine solche Bestimmung aufserordentlich erschweren. Bezeichnet man ein Gemisch aus *m* Volumentheilen Benzol mit *n* Volumentheilen Terpenthinöl durch $B_m T_n$, so fand sich in dem oben beschriebenen Apparat, den der Verf. Stalagmometer (Tropfenmesser) nennt, die Anzahl Wassertropfen, die nöthig war, um ein gegebenes Volumen zu füllen,

	in Luft	*T*	$B_1 T_2$	$B_1 T_1$	$B_2 T_1$	*B*
Tropfenzahl =	101,7	50,2	37,7	33,3	31	14

Die Tropfengröfse einer Flüssigkeit *A* in einem Gemische zweier anderen Flüssigkeiten *B* und *C* liegt in der Mitte zwischen der Tropfengröfse in der reinen Flüssigkeit *B* oder der reinen Flüssigkeit *C*, und nähert sich um so mehr den Extremen, je mehr von der einen oder anderen Flüssigkeit in dem Gemisch enthalten ist.

Eine Zunahme in der Steifigkeit (*stubborn cohesion*) der tropfenden Flüssigkeit oder des Mediums, in welchem sich die Tropfen bilden, sowie der Dichtigkeit des letzteren bedingen eine Vergröfserung des Tropfens. Eine Zunahme der Festigkeit (*persistent cohesion*) der tropfenden Flüssigkeit oder des Mediums, in welchem sich die Tropfen bilden, sowie in der Dichtigkeit der ersteren bedingen dagegen eine Abnahme der Tropfengröfse.

Der Verf. hat ferner auch aus der Oeffnung des aufwärts gebogenen Heberrohres Flüssigkeitstropfen in specifisch schwereren Flüssigkeiten aufsteigen lassen, und die Tropfenzahl beobachtet, die ein oben geschlossenes, und mit der

schwereren Flüssigkeit gefülltes Glasrohr bis zu einer bestimmten Marke füllte.

Stiegen Tropfen von Terpenthinöl, Benzol oder einem Gemische beider Flüssigkeiten in Wasser auf mit Zwischenräumen von 2″, so nahm folgende Tropfenzahl ein gleiches Volumen ein:

Temp. = 24°,2 C.

T	$B_1 T_2$	$B_1 T_1$	$B_2 B_1$	B
287	251,7	230	205,7	103,7.

Fielen Wassertropfen unter denselben Bedingungen (aus derselben Heberöffnung) in den leichteren Flüssigkeiten, so war die Tropfenzahl

256 219 177,5 163 86,2.

Für die in Wasser aufsteigenden Tropfen eines Gemisches verschiedener Flüssigkeiten gilt also ein ähnliches Gesetz, wie für die in diesem Gemisch fallenden Wassertopfen. Die Zusammensetzung des Gemisches ist von gröfserem Einflufs auf die steigenden, wie auf die fallenden Tropfen. Auch secundäre Tropfen liefsen sich neben den aufsteigenden Haupttropfen wahrnehmen.

Bezeichnet man mit Y_x das Tropfenvolumen einer Flüssigkeit Y in dem Medium X und berücksichtigt, dafs die Tropfenzahl vorstehender Versuche umgekehrt proportional dem Tropfenvolumen ist, so findet sich

$$\frac{W_B}{B_W} = 1{,}203 \quad \frac{W_{B_2 T_1}}{(B_2 T_1)_W} = 1{,}262 \quad \frac{W_{B_1 T_1}}{(B_1 T_1)_W} = 1{,}296$$

$$\frac{W_{B_1 T_2}}{(B_1 T_2)_W} = 1{,}149 \quad \frac{W_T}{T_W} = 1{,}121$$

$$\frac{B_W}{T_W} = 2{,}767 \quad \frac{B_W}{(B_1 T_2)_W} = 2{,}427 \quad \frac{B_W}{(B_2 T_1)_W} = 1{,}980$$

$$\frac{B_W}{(B_2 T_1)_W} = 1{,}983 \quad \frac{B_W}{B_W} = 1$$

$$\frac{W_B}{W_T} = 2{,}969 \quad \frac{W_B}{W_{B_1 T_2}} = 2{,}541 \quad \frac{W_B}{W_{B_1 T_1}} = 2{,}059$$

$$\frac{W_B}{W_{B_2 T_1}} = 1{,}890 \quad \frac{W_B}{W_B} = 1.$$

Aus der ersten Horizontalreihe dieser Tabelle folgt, dafs die fallenden Wassertropfen in der specifisch leichteren Flüssigkeit ein gröfseres Volumen haben, als die aufsteigenden Tropfen der specifisch leichteren Flüssigkeit in Wasser. Der Verf. schliefst daraus das allgemeine (?) Gesetz:

1. Bezeichnen XYZ drei verschiedene Flüssigkeiten, und hat X ein gröfseres Tropfenvolumen in Z als Y, so hat auch Z ein gröfseres Tropfenvolumen in X als in Y.

2. Hat X ein gröfseres Tropfenvolumen in Y als in Luft, so hat X in Y ein gröfseres Tropfenvolumen, als Y in X.

3. Ist in Luft das Tropfenvolumen von X gröfser als das von Y, und das von Y gröfser als das von Z, so ist das Verhältnifs der Tropfenvolumina von X in einer Mischung von Y und Z zu dem Tropfenvolumen der Mischung von Y und Z in X am gröfsten, wenn das Verhältnifs der Volumina von Y und Z in der Mischung 1 ist.

Aus den letzten beiden Horizontalreihen folgert der Verf. ferner, dafs nahezu sey

$$\frac{W_B T_W}{W_T B_W} = \frac{W_B (B_1 T_2)_W}{W_{B_1 T_2} \cdot B_W} = \frac{W_B (B_1 T_2)_W}{W_{B_1 T_2} \cdot B_W} = \frac{W_B (B_2 T_1)_W}{W_{B_2 T_1} \cdot B_W} = 1.$$

Das Volumen von m Tropfen Benzol in Wasser und n Tropfen Terpenthinöl in Wasser ist kleiner, als das Volumen von $m+n$ Tropfen des Gemisches $B_m T_n$. Ebenso ist das Volumen von m Tropfen Wasser in Benzol und n Tropfen Wasser in Terpenthinöl kleiner, als das Volumen von $m+n$ Tropfen Wasser in dem Gemische $B_m T_n$.

Der Verf. folgert daraus, dafs Mischung die Cohäsion verkleinere in ähnlicher Weise, wie der Schmelzpunkt eines Metallgemisches niedriger sey, als das Mittel aus den Schmelzpunkten der beiden Metalle.

Die zweite Abhandlung bildet eine Fortsetzung der ersten, indem der Verf. Blasen verschiedener Gase in verschiedenen Flüssigkeiten aufsteigen läfst und deren Gröfse untersucht.

Ein Heber läfst Wasser oder Quecksilber aus einem geschlossenen Gefäfse ausfliefsen, verdünnt die über dieser

Sperrflüssigkeit befindliche Luft, und saugt dadurch Luft durch eine Röhrenleitung, in welche ein Probirröhrchen eingeschaltet ist, mit der Flüssigkeit in der das Aufsteigen der Gasblasen beobachtet werden soll. Das Probirröhrchen trägt einen doppelt durchbohrten Kork mit zwei Glasröhren; die eine derselben ragt nur eben in das Probirröhrchen hinein, die andere geht bis zum Boden desselben, ist dort vertical in die Höhe gebogen, und aus ihrer Oeffnung entweichen die Gasblasen in die darüber stehende Flüssigkeit. Das aus einem elastischen Sack in die Röhrenleitung eintretende Gas wird mit dem Dampfe der Flüssigkeit gesättigt, ehe es durch die Flüssigkeit des Probirröhrchens streicht. Der Abfluſs der Sperrflüssigkeit durch den Heber und damit die Geschwindigkeit, mit welcher die Gasblasen einander folgen, wird durch einen Hahn regulirt. Mehrere am Ende und Anfang der Röhrenleitung angebrachte Pfropfen von Baumwolle erleichtern die Regulirung dieser Geschwindigkeit. Die Höhe der Sperrflüssigkeit in dem verschlossenen Gefäſse war bei Beginn der einzelnen Versuche nahe dieselbe, und konnte man das Volumen der durch den Apparat hindurch gegangenen Gasblasen gleich dem Volumen der durch den Heber abgeflossenen Sperrflüssigkeit setzen.

Probirröhrchen mit Flüssigkeit und ein Theil der Röhrenleitung konnten in einem gröſseren Gefäſs mit Wasser auf constanter Temperatur erhalten werden. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Gasblasen entwickelten, wurden mit einem Metronom bestimmt.

Diese Geschwindigkeit hat so gut, wie gar keinen Einfluſs auf die Gröſse der Gasblasen unter sonst gleichen Bedingungen. Strich atmosphärische Luft bei 23° C. durch destillirtes Wasser, so entsprachen 1927 oder 1945 Luftblasen einem Volumen von 50 Cub.-Cent., je nachdem die Blasen in Zwischenräumen von 0″,33 oder 1″ einander folgten. Aenderte man die chemische Natur des Gases, so war die Anzahl der Blasen, welche in Zwischenräumen von 0″,33 einander folgten und ein Volumen von 50 Cub.-Cent. einnahmen für

Stickstoff	2178
Atmosphär. Luft	2070
Kohlensäure	2035
Sauerstoff	2021,7
Wasserstoff	1981,3

Die Luftblasen waren also nahe gleich grofs, wenn auch ein geringeres specifisches Gewicht, oder die gröfsere Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit das Volumen der Blasen ein wenig zu verkleinern strebten.

Temperatur und Barometerstand konnten sich innerhalb der gewöhnlichen, durch die Witterung bedingten Extreme ändern, ohne dafs ein Einflufs auf das Volumen der Gasblasen zu bemerken gewesen wäre. Dagegen nahm das Volumen bedeutend zu mit dem Radius der Röhren, durch welche die Gasblasen in die Flüssigkeit entwichen.

Wurde das Probirröhrchen mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt, so nahmen 100 Blasen Luft nach dem Durchgange durch die folgenden Flüssigkeiten das beistehende Volumen ein:

Quecksilber	41,2	Cub.-Cent.
Glycerin	11,45	
Wasser	8,60	
Buttersäure	5,82	
Essigsäure	5,72	
Alkohol	4,80	
Benzol	4,80	
Terpenthinöl	4,53	
Essigäther	3,72	

Temp. = 25° C. Barometerstand 764^{mm}.

Die Luftblasen folgten einander in Zwischenräumen von 2″.

Der Verf. ist der Ansicht, dafs die Steifigkeit (*stubborn cohesion*) der Flüssigkeit in welcher die Gasblasen aufsteigen, die Gröfse derselben zu vermehren, die Festigkeit (*retentive cohesion*) der Flüssigkeit dagegen dieselbe zu vermindern strebe. Da nun die Flüssigkeiten in vorstehender Tabelle nahezu in der Reihenfolge ihrer specifischen Gewichte

einander folgen, so scheine die Dichtigkeit einer Flüssigkeit mehr mit ihrer Steifigkeit als mit ihrer Festigkeit sich zu ändern.

Mögen auch die theoretischen Ansichten und Erklärungen des Verf. in manchen Punkten noch einer Modification bedürfen, so ist doch durch denselben die Kenntnifs der Erscheinungen der Cohäsion der Flüssigkeiten in einer Weise erweitert worden, dafs eine Fortsetzung dieser Untersuchungen als höchst wünschenswerth bezeichnet werden mufs.

VIII. *Notiz über das krystallisirte Kaliumhydrat; von Em. Schöne.*

Das krystallisirte Kaliumhydrat ist zuerst von Walter[1]) analysirt, welcher die Formel fand:

$$K_2O + 5H_2O \text{ oder } K_2H_2O_2 + 4H_2O.$$

Bei einer Wiederholung der Analyse ergaben mir 0,743 Grm. der Krystalle 0,580 Grm. KCl; bei einer zweiten erhielt ich aus 0,912 Grm.: 0,711 Grm. KCl. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 49,1 Proc. bis 49,2 Proc. K_2O. Dieses Ergebnifs bestätigt die Formel Walter's, welche 51,1 Proc. K_2O verlangt (Walter fand 49,9 Proc).

Ich habe bereits an einem anderen Orte[2]) darauf aufmerksam gemacht, dafs die Behauptung Walter's, die Krystalle verlören im Vacuum $3\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, mit dem von ihm gegebenen Versuchszahlen im Widerspruch stände. Als ich 1,806 Grm. 5 Tage lang, d. i. so lange, bis das Gewicht nicht mehr abnahm, im Vacuum beliefs, hatten sie 0,369 Grm. oder 20,5 Proc. an Gewicht verloren. Die Versuchszahlen Walter's, welcher 21,4 Proc. Gewichtsverlust erhielt, stim-

1) Pogg. Ann. Bd. XXXIX, S. 192.

2) *Bulletin de la Société Imp. des naturalistes à Moscou*, 1866, *No. IV, p.* 369.

men hiermit überein. Hieraus berechnet sich aber, dafs nicht 3½ Aeq. Krystallwasser im Vacuum entweichen, sondern nur 2 Aeq., also eine Verbindung

$$K_2O + 3H_2O \text{ oder } K_2H_2O_2 + 2H_2O$$

zurückbleibt.

Ueber die Krystallform bemerkt Walter, »dafs die Krystalle sehr spitze Rhomboëder zu seyn scheinen, bei denen am häufigsten die Kanten durch Flächen ersetzt seyen.« Die Form der Krystalle ist allerdings schwierig genau zu erkennen, wenn, wie gewöhnlich, die Krystalle mit einander verwachsen. Ich habe aber an einzelnen, wohl ausgebildeten Individuen sehr deutlich erkannt, dafs die Grundform nicht ein Rhomboëder, sondern ein Oktaëder (wie es scheint, ein rhombisches) ist, mit welchem Domen und andere Flächen combinirt erscheinen. Bei schneller Abkühlung einer heifs gesättigten Lösung schiefsen sie in perlschnurartigen Aggregationen an.

Das krystallisirte Natriumhydrat, für welches Hermes[1]) 1863 die Formel

$$Na_2O + 8H_2O \text{ oder } Na_2H_2O_2 + 7H_2O$$

fand, und dessen Krystallform G. Rose[1]) bestimmte, verliert im Vacuum nur 4 Aeq. Wasser, so dafs also eine Verbindung von der Formel

$$Na_2O + 4H_2O \text{ oder } Na_2H_2O_2 + 3H_2O$$

zurückbleibt, verhält sich also nicht analog der entsprechenden Kaliumverbindung[2]).

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moscau, im April 1867.

1) Pogg. Ann. Bd. CXIX, S. 170.

2) Bei der Untersuchung der Krystalle, auf welche sich obige Angaben von mir gründen, habe ich mich Anfangs durch ein allzugrofses Vertrauen in die Zuverlässigkeit eines der renommirtesten Fabrikanten chemischer Präparate, von welchem ich mein Material bezogen hatte, in die Irre führen lassen. In Folge dieser Täuschung wurden die Krystalle anfangs von mir als Natriumhydrat angesehen und als solches in einem Artikel in dem *Bulletin de la Société Imp. des naturalistes à Moscou T. IV, p.* 402 beschrieben. Ich habe in demselben Journal bereits eine Berichtigung veranlafst, halte es aber für nöthig auch hier ausdrücklich auf diefs Versehen aufmerksam zu machen, um einer möglichen Verbreitung des Irrthums vorzubeugen.

IX. *Ueber elektrische Einbiegungen.*

Die winkeligen Einbiegungen, welche ein Draht durch eine starke Batterieentladung erhält, sind besonders dadurch wichtig geworden, dafs sie Aufklärung über andre auffallende elektrische Erscheinungen geben, wie über das Glühen, Schmelzen, Zerstäuben eines Drahtes, über die Schichtung des elektrischen Lichtes, über die Wirkung der Entladung bei dem Durchgange durch Flüssigkeiten. Aufserdem habe ich diese Einbiegungen als einzige Ursache der Verkürzung von Drähten durch die Entladung angegeben, weil ich keine andre Ursache experimentell nachweisen konnte. — Hr. le Roux will jetzt in jenen Einbiegungen keine primär elektrische Wirkung sehen (*Compt. rend. d. l'ac. d. scien. v.* 64, *p.* 908) und hat versucht, sie allein als Folge der plötzlichen Erhitzung eines Drahtes darzustellen durch ein Raisonnement, dem jede solide Grundlage fehlt. Es wird dabei als bewiesen angenommen, dafs ein Draht durch eine hindurchgehende elektrische Entladung dicker werde. Aber Nairne sagt nur von einem durch die Entladung verkürzten Drahte, er schiene dicker geworden zu seyn, v. Marum er müsse dicker geworden seyn, (Beide kannten die Verbiegungen nicht) Hr. E. Becquerel: die Verkürzug deute (*indique*) auf eine Zunahme seines Durchmessers (*Ann. de chim.* 71, 44). Von Keinem ist die Vermuthung durch eine genaue Messung bestätigt worden. — Beiläufig sey bemerkt, dafs der zuletzt angezogene Aufsatz gegen die Mitte des Jahres 1839 erschienen und dafs darin die elektrische Einbiegung von Drähten erwähnt ist, auf die ich mehr als zwei Jahre früher aufmerksam gemacht hatte. (Poggendorff Annal. Märzheft 1837, S. 340.) Hiernach ist die Angabe des Hrn. le Roux zu berichtigen, dafs die elektrischen Einbiegungen zuerst von Hrn. Becquerel beobachtet und »auch« von mir studirt worden seyen.

Riefs.

X. *Ueber die Fortführung von Materie durch den elektrischen Strom; von G. Quincke.*

Die *Comptes rendus* vom 11. März d. J. enthalten einen Aufsatz von Hrn. L. Daniel über die Fortführung von Materie durch den elektrischen Strom, demzufolge nur Leiter der Elektricität und zwar im Sinne der positiven Elektricitätsströmung fortgeführt werden sollen.

Abgesehen davon, dafs der Versuch einen Quecksilbertropfen in schwach angesäuertem Wasser durch einen elektrischen Strom fortzuführen nicht neu, sondern schon von Erman (Gilb. Ann. Bd. XXXII, S. 261, 1809) angegeben ist, rührt er auch von einer secundären Wirkung des elektrischen Stromes her. Schon Paalzow und Wiedemann (Pogg. Ann. Bd. 101, S. 419, 1858 und Wiedemann Galvanismus I, S. 304) haben gezeigt, dafs dieser Versuch von der sogenannten elektrischen Endosmose wesentlich verschieden und eine Folge des capillaren Druckes ist, den die elektrolytische Zersetzung an beiden Enden des Quecksilbertropfens verschieden ändert.

Vor mehreren Jahren habe ich nachgewiesen (Pogg. Ann. Bd. 113, S. 513, 1861, *ann. d. chim. et d. phys. LXII, p.* 381; *LXIII, p.* 479, 1861), dafs die von Hrn. Daniel vorgebrachte Ansicht, als würden nur in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung materielle Theilchen fortgeführt, unrichtig ist, dafs je nach der Natur der fortgeführten Theilchen und der von ihnen berührten Materie der Sinn der Bewegung verschieden seyn kann. An der angeführten Stelle findet sich auch ausdrücklich hervorgehoben, dafs das elektrische Leitungsvermögen der fortgeführten Theilchen für die Bewegung unwesentlich ist. Hätte Hr. Daniel Schwefelkohlenstofftropfen statt in gesäuertes, in destillirtes Wasser gebracht, so würde er bei genügender Stromstärke eine Bewegung der Tropfen zur positiven Elektrode wahrgenommen haben, wie dieſs in Pogg. Ann. Bd. 113, S. 513 und *ann. d. chim. LXII, p.* 482 angegeben ist.

Berlin den 10. Juni 1867.

XI. *Ueber den Einschluſs von Wasserstoffgas in Meteoreisen; von Th. Graham.*

(*Compt rend. T. LXIV, p.* 1067.)

Es ist vielleicht nicht unmöglich, über der Ursprung derjenigen natürlich vorkommenden Metalle, welche schmiedbar und colloïd sind, besonders des Eisens, des Platins und des Goldes, einigen Aufschluſs zu erhalten, wenn man die von ihnen eingeschlossenen Gase studirt, denn diese Gase stammen aus der Atmosphäre, in welcher die Metalle zuletzt im glühenden Zustand befindlich waren. Das Meteoreisen von Lenarto scheint zu einem solchen Studium geeignet zu seyn. In der That ist dasselbe frei von aller steinigen Beimengung, merkwürdig rein und schmiedbar. Nach Wehrle hat es eine Dichtigkeit von 7,79 und besteht aus 90,883 Eisen, 8,450 Nickel, 0,665 Kobalt und 0,002 Kupfer.

Mittelst eines geeigneten Meiſsels wurde von einer bedeutenden Masse des Lenarto-Eisens ein Stück abgelöst, dessen drei Dimensionen respective waren: 50, 13 u. 10 Mllm. Das Stück wog $45^{grm},2$ und sein Volum war $5^{cc},78$. Man behandelte es mit einer heiſsen Lösung von Aetzkali, wusch es darauf mehrmals mit heiſsem, destillirtem Wasser und trocknete es sodann. Zuerst hatte man sich versichert, daſs gewöhnliches Eisen, ebenso behandelt, bei nachheriger starker Erhitzung kein Wasserstoffgas entwickelte. Hierauf schloſs man das Lenarto-Eisen in eine neue Porcellanröhre ein, verband dieselbe mit einem Sprengel'schen Aspirator[1]) und machte sie dadurch in der Kälte gut luftleer. Hierauf brachte man sie in einem Ofen über Kohlenfeuer zur Rothgluth. Die Gasentwicklung war ziemlich rasch, betrug nämlich

in 35 Minuten		5,38 CC.
» 100	»	9,52 »
» 20	»	1,62 »
in 2^h 35′		16,53 CC.

1) Vergl. Ann. Bd. 129, S. 564.

Die erste Portion des aufgefangenen Gases besafs e schwachen Geruch, aber einen viel schwächeren als die türlichen) Gase, welche in Kohlenfeuer von dem gew lichen Schmiedeeisen absorbirt werden. Das Gas des teoreisens brannte wie Wasserstoffgas. Es enthielt w eine Spur von Kohlensäure, noch einen von Schwefels absorbirbaren Kohlenwasserstoffdampf. Die zweite Portion aufgefangenen Gases, dessen Volum 9,52 CC. betrug, lie bei der Analyse

Wasserstoff	8,26 CC.	. .	85,68
Kohlenoxyd	0,43 »	. .	4,46
Stickstoff	0,95 »	. .	9,86
	9,64 CC.	. .	100,00.

Das Lenarto-Eisen scheint also das 2,85fache seines lums an Gas zu enthalten, von welchem 0,86 Wasser sind; d. h. das Gas besteht fast ganz aus Wasserstoff, d das beigemengte Kohlenoxyd geht nicht über 4,5 P hinaus.

Das Gas, welches vom Eisen in Kohlenfeuer abso wird, besteht gröfstentheils aus Kohlenoxyd. Des Ver ches halber wurde eine Quantität wohl gereinigter Hufei nägel auf die beim Meteoreisen beschriebene Weise getr net. $23^{grm},3$ oder 3,01 CC. dieses Metalls lieferten

in 150 Minuten	5,40	CC.
in 120 »	2,58	»
in 4^h 30′	7,98	CC.

Das Metall hatte also das 2,66fache seines Volums Gas geliefert. Die erste Portion des aufgefangenen G enthielt in Hundert 35 Wasserstoff, 50,3 Kohleno 7,7 Kohlensäure und 7 Stickstoff. Die zuletzt aufgefan Portion gab mehr Kohlenoxyd (58 Proc.), weniger Was stoff (21 Proc.) und keine Kohlensäure; der Rest war St stoff. Das Vorwalten von Kohlenoxyd in den vom E eingeschlossenen Gasen scheint also dessen irdischen sprung anzudeuten.

Die HH. Huggins und Miller haben durch Spec Analyse Wasserstoff im Lichte der Fixsterne erkannt. I

selbe Gas macht nach den mühsamen Untersuchungen des Pater Secchi den Hauptbestandtheil einer zahlreichen Klasse von Sternen aus, von denen α Lyrae (Vega) der Typus ist. Das Lenarto-Eisen stammt ohne Zweifel aus einer ähnlichen Atmosphäre, in welcher Wasserstoff der Hauptbestandtheil war. Wir können demnach annehmen, dafs dieser Meteorit uns in seinen Poren den Wasserstoff eines Fixsternes überbracht habe. Die Atmosphäre unserer Sonne ist von einer ganz anderen Beschaffenheit.

Die Erfahrung hat gelehrt, dafs es unter dem Drucke unserer Atmosphäre schwierig ist, das Schmiedeeisen mehr als sein Volum an Wasserstoff absorbiren zu lassen; wogegen das Meteoreisen das Dreifache dieser Menge entläfst, ohne ganz erschöpft zu seyn. Daraus kann man folgern, dafs dieser Meteorit aus einer dichten Wasserstoff-Atmosphäre ausgetrieben worden ist, und um eine solche zu finden, müssen wir über die so zarte Kometen-Materie hinausgehen, welche innerhalb der Gränzen unseres Sonnensystems verbreitet ist.

XII. *Ueber die Richtung der Schwingungen im polarisirten Licht; von Hrn. Mascart.*

(*Compt. rend. T. LXIII, p.* 1005.)

Hr. Stokes hat zuerst die Idee gehabt [1]), das Phänomen der Diffraction in Gittern zur Entscheidung der wichtigen Frage über die Richtung der Schwingungen im polarisirten Licht zu benutzen. Er bemerkte, dafs, wenn die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes schief gegen die Striche des Gitters steht, das gebeugte Licht in einer anderen Ebene polarisirt ist. Er berechnete, wie die Drehung der Polarisationsebene des gebeugten Lichtes seyn müfste, wenn die Schwingungen parallel oder winkelrecht zur Po-

1) *Transact. of the phil. Soc. of Cambridge, T. IX.*

larisationsebene wären, und glaubte aus seinen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs Fresnel's Ansicht richtig sey, d. h. die Schwingungen winkelrecht gegen die Polarisationsebene geschehen. Hr. Holtzmann hat die mit Diamant auf Glas gezogenen Gitter durch eins auf Kienrufs ersetzt, und durch seinen Versuch ein der Fresnel'schen Hypothese widersprechendes Resultat erhalten [1]). Endlich hat Hr. Eisenlohr die Frage unter einem andern Gesichtspunkt aufgefafst und dabei den bis dahin vernachlässigten Einfluſs der longitudinalen Schwingungen in Rechnung gezogen [2]).

Da ich Glasgitter von seltener Vollkommenheit in Händen hatte, so versuchte ich diese Experimente zu wiederholen, dabei vergleichend die Intensitäten des Lichts, welches von zwei einfallenden Bündeln, einem parallel und einem winkelrecht zu den Strichen des Netzes polarisirten, in gleichem Abstand gebeugt worden war. Diese beiden Bündel erhielt ich rechtwinkelig unter sich polarisirt, indem ich vor die Spalte eines Collimators entweder zwei mit ihren Axen sich kreuzende Stücke eines selben Turmalins stellte oder besser einen Kalkspath, dessen beide gebrochenen Strahlen, der ordentliche und der aufserordentliche, beim Austritt aus dem Krystall getrennt wurden. Das Gitter war gegen die Bahn des einfallenden Lichtes winkelrecht gestellt und seine Striche befanden sich auf der Hinterfläche des Glases.

Beobachtet man mit einem astronomischen Fernrohr, so erblickt man im Gesichtsfelde zwei übereinander gelagerte Spectra, welche von den beiden Hälften des einfallenden Bündels herrühren. So lange die Ablenkung schwach ist, sind die Intensitäten nahezu gleich; allein von 30° an wird

1) Pogg. Ann. Bd. XCIX.

2) Pogg. Ann. Bd. CIV. Man sehe die Analyse dieser Arbeiten von Hrn. Verdet in d. *Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. LV, p.* 501. — [Die späteren Versuche von Quincke (Ann. Bd. 118, S. 445), welche sich gegen die Fresnel'sche Ansicht aussprechen, scheinen Hrn. Mascart nicht bekannt zu seyn. P.]

der Unterschied recht merklich und regelmäfsig zunehmend; die schwächsten Spectra rühren von dem Bündel her, welcher *parallel* den Strichen des Gitters polarisirt ist. Dieselbe Probe, an den durch Reflexion gebeugten Spectren wiederholt und zwar so, dafs die Striche an der Vorderseite des Glases waren, gab das nämliche Resultat.

Angenommen, die Refraction geschehe vor der Diffraction, mufs nach der Erklärung des Hrn. Stokes das Verhältnifs der Amplituden der beiden gebeugten Strahlen gleich seyn dem Cosinus der Ablenkung. Um dies Verhältnifs zu bestimmen, braucht man nur die beiden Bündel mit einem Nicol aufzufangen, welches so gestellt ist, dafs beide Bilder gleich werden. Folgendes sind die Resultate einer Reihe von Messungen, gemacht mit Drummond'schem Licht, und das Gitter gestellt wie beim ersten Versuche.

Ablenkung	Amplitudenverhältnifs		Ablenkung	Amplitudenverhältnifs	
	Berechnet	Beobachtet		Berechnet	Beobachtet
7,45	0,99	1,01	42,27	0,74	0,79
9,05	0,99	0,90	46,37	0,69	0,69
16,25	0,96	0,84	49,28	0,65	0,75
16,45	0,96	0,81	50,52	0,63	0,69
23,45	0,91	0,82	63,07	0,45	0,49
33,33	0,83	0,81	64,02	0,44	0,52
33,50	0,81	0,85	69,55	0,34	0,48

Die Uebereinstimmung ist nicht sonderlich grofs, allein erwägt man die Schwierigkeiten der Intensitätsmessungen, die geringe Helligkeit der angewandten Lichtquelle und die Schwächung des bei grofser Winkeldistanz gebeugten Lichtes, so mufs man zugeben, dafs die Unterschiede von der Ordnung der Beobachtungsfehler sind. Jedenfalls scheint die schnellere Schwächung des den Strichen parallel polarisirten Bündels den Versuchen von Holtzmann zu widersprechen und die Ideen des Herrn Stokes zu bestätigen.

Uebrigens ist die Erklärung der Diffraction in Gittern eine verwickelte, theoretisch durch die longitudinalen Schwin-

gungen, deren Einfluſs man nicht recht kennt, und practisch wegen der durch Interferenz entstehenden Polarisations-Erscheinungen, welche, wie Hr. Fizeau gezeigt hat [1]), von den gefurchten Platten erzeugt werden.

XIII. *Neue Beobachtungen über die Spectra der Fixsterne; vom Pater Secchi in Rom.*

(*Compt. rend. T. LXIV, p. 775.*)

Durch frühere Beobachtungen habe ich gezeigt, daſs die Spectra der Fixsterne sich auf drei charakteristische Typen zurückführen lassen, repräsentirt 1) durch *α Lyrae* (*Vega*), 2) durch *α Herculis* und 3) durch *α Bootae* (*Arcturus*) oder durch unsere Sonne selbst. Zwischen dem ersten und letzten Typus vertheilen sich in beinahe gleicher Anzahl fast alle bisher untersuchten Sterne.

Diese Resultate verdienten durch umfassendere und zahlreichere Beobachtungen bestätigt zu werden und das habe ich gethan. Die Untersuchung von ungefähr 500 Sternen, den gröſsten am Himmel, ist so eben auf der Sternwarte des *Collegio romano* beendet, mit einer ausführlichen Beschreibung von mehr als 400 derselben. Die Resultate sind identisch mit den früher an einer kleineren Anzahl gefundenen.

Die Eigenthümlichkeiten dieser Vergleiche sind im Detail nicht minder interessant. Der erste Typus, *α Lyrae*, enthält als Fundamentallinien zwei sehr sichtbare Wasserstofflinien, nämlich die im Blau, welche mit der Sonnenlinie *f* übereinstimmt, und eine im Violett, an einer Stelle,

1) *Compt. rend. T. LII, p.* 267 *et* 1221 (Ann. Bd. 116, S. 478 u. 562). [Theoretisch ist das Problem neuerdings auch von Hrn. Briot (*Compt. rend. LXIII, p.* 1112), Hrn. Gilbert (*Ib. T. LXIV*, 161), Hrn. Cornu (*Ib. ib. p.* 893) und Hrn. Potier (*Ib. ib. p.* 960) behandelt worden. Letzterer meint, die Holtzmann'schen Versuche sprächen für Fresnel.]

welche, soweit ich aus einer Untersuchung des von Hrn. Plücker gegebenen Wasserstoffspectrums schliefsen kann, mit der Linie $H\gamma$ zusammenfällt. Die Linie $H\alpha$ oder C ist selten sichtbar, denn das Roth ist in diesem Typus entweder gar nicht da oder wenigstens sehr schwach.

Die von Hrn. Plücker angegebene Eigenthümlichkeit, dafs die Wasserstofflinien $H\beta$ und $H\gamma$ bei höherer Temperatur breiter werden, wird in diesen Sternen durch die Thatsache dargethan, dafs jene beiden Linien bisweilen sehr breit sind, und dafs die im Violett immer eine gröfsere Dimension hat als die im Grünblau. Bei einigen Sternen sind diese Linien etwas diffuse, wie es Hr. Plücker an den Wasserstofflinien bei beträchtlichen Temperaturen und Tensionen gefunden hat.

Es scheint also nach diesen Details, dafs der Wasserstoff der Hauptbestandtheil der Sterne dieser Gruppe ist. Die sonderbare Erscheinung bei *γ Cassiopejae*, wo statt der dunklen Linie *f* eine helle ist, liefse sich sogar durch die Thatsache erklären, dafs der Wasserstoff bei niederen Temperaturen ein continuirliches Spectrum giebt, in welchem die Linie *f* hell ist, und dafs der Wasserstoff, wenn er in geringer Menge da ist, das Spectrum nicht umkehrt. Ohne Zweifel giebt es noch andere Linien zwischen denen des Wasserstoffs, allein sie sind relativ sehr schwach; vorwaltend sind die des Magnesiums und des Natriums.

Der zweite Typus, der von *α Herculis*, ist viel weniger zahlreich, aber auch merkwürdig constant. Die directen Messungen geben, genau an derselben Stelle, dieselben Linien bei allen Sternen dieses Typus. Der einzige Unterschied besteht darin, dafs bei den normalen Sternen *α Herculis*, *β Pegasi*, *o Ceti*, *ϱ Persei*, etc die Linien, welche die Säulen trennen, vollkommen schwarz und scharf sind, während sie bei einigen wie *α Orionis*, *α Scorpionis* etc. ziemlich schwach im weniger brechbaren Theil des Spectrums auftreten. Diese Eigenthümlichkeit könnte an eine wesentliche Verschiedenheit glauben lassen, welche indefs in Wirklichkeit nicht existirt.

Es ist sehr merkwürdig, dafs dieser Typus die stark roth gefärbten und die veränderlichen Sterne umfafst. Der Stern o *Ceti* (*Mira*) ist ein auffallender Beweis davon. Ich beobachtete ihn im September vorigen Jahres, allein seine Kleinheit erlaubte damals nicht einen Schlufs zu ziehen. Im März war er schon von vierter und fünfter Gröfse; er zeigte die Colonnade von *α Herculis* mit überraschender Treue; nur machte seine Schwäche, dafs das Spectrum kürzer erschien und die äufsersten Linien dichter zusammen lagen. Der rothe Stern von *Auriga* (*Lalande*, 12561) [*Rectascension* 6^h 27′, *Declination* 38°33] gehört auch zu diesem Typus; nur die zweite und dritte Säule sind zu einer einzigen vereinigt und eben so die vierte und fünfte. Es ist wahrhaft erstaunlich bei den Spectren so verschiedener Sterne eine solche Identität zu finden. Ich glaube, dafs die zu diesem Typus gehörenden Sterne ziemlich zahlreich sind; allein ihre Farbe ist so dunkel, dafs sich die Charaktere nicht bestimmen lassen.

Der dritte Typus, welcher der unserer Sonne ist, scheint durch seine Natur eine grofse Anzahl von Unterschieden darbieten zu müssen, und doch ist dem nicht also. Die Hauptunterschiede kommen darauf zurück, dafs sie feine Linien in mehr oder weniger dicht gedrängten Bündeln darbieten, aber diese Linien nehmen dieselben Stellen ein, und zwar andere als die des vorhergehenden Typus. Die Magnesiumlinie, welche im dritten Typus sehr entwickelt ist, zeigt nicht dieselbe Vereinigung von benachbarten Linien, wie im zweiten Typus; überdiefs ist im dritten Typus die Linie *f* immer leicht zu unterscheiden, während sie im zweiten fehlt. Wegen dieser Unterschiede ist es leicht, diesen Typus von dem anderen zu unterscheiden, selbst wenn die Linien so gruppirt sind, dafs sie ihm ähnlich sehen. Die zweifelhaften Fälle, welche ich gefunden habe, werden durch spätere, mit Mufse unternommene Messungen leicht gelöst werden.

Gewisse Typen sind vorzugsweise gewissen Gegenden des Himmels eigen, selbst wenn die Zahl der Sterne ziem-

lich grofs ist. Der Typus *Orion* charakterisirt eine Portion der Sternbilder des Hundes und des Hasen, allein er ist in anderen Theilen des Himmels sehr selten; in diesen Sternen waltet das Grün vor, welches dem Nebelfleck eigen ist. Die gelben Sterne, welche sich auf den dritten Typus beziehen, sind sehr zahlreich im Wallfisch und im Eridan. Der Stier ist ausschliefslich aus Sternen des ersten Typus gebildet, *Aldebaran* und einige andere ausgenommen.

Die folgende Tafel zeigt den Ort der hauptsächlichsten Linien in diesen drei Sterntypen, verglichen mit denen unserer Sonne, wie man es mit demselben Instrument für *Venus* und *Mars* thun kann. (Eine Mikrometer-Umdrehung = 2',71).

Lage der Hauptlinien in den Spectren der Planeten und Fixsterne.
(In Theilen des Mikrometers).

Venus	Mars	α Hercul.	β Pegas.	α Orion.	Arctur.	Mira Ceti	Vega	α Persei
r								
A =1,72				1,98				
B =2,16					2,13			
C =2,50		*a'* =2,48	2,57	2,64				
D[1])=3,22	3,24	*a* =3,25	3,22	3,22	3,38	3,18	3,12	
δ =3,51		*b* =3,86	3,83			3,90	3,62	
E =4,83		*c* =4,24	4,19	4,15	4,77	4,31		4,86
b[2])=5,09	5,14	*d* =5,11	5,11	5,11	5,09	5,11		
X =5,62		*e* =5,95	5,99	5,95				
F =6,27	6,35	*f* =6,81	6,85	6,78	6,21	6,77	6,28	6,30
G =7,98	8,01	*g* =7,64	7,68	7,49	7,98	8,15		
H =9,40	9,64			8,43	9,65		9,15	8,29
W =							11,03	

1) Natrium. 2) Magnesium.

Aus dieser Tafel erhellt eine Identität, so genau als man sie durch den Vergleich der Fundamentallinien nachweisen kann, zwischen den verschiedenen roth gefärbten Sternen und auch zwischen den gelben Sternen und unserer Sonne. Ebenso erweist die Tafel den Unterschied in der Lage der Linien bei den weifsen Sternen vom Typus der *Vega*.

Es ist sonderbar, dafs rothe Sterne siebenter Gröfse, wie *Lalande* 12561, ein mefsbares Spectrum geben, während diefs bei weifsen Sternen von derselben Gröfse nicht der

Fall ist. Dieſs rührt von der schwachen Dispersion ihres Lichtes her, wodurch getrennte helle Linien entstehen, ungefähr wie bei den Nebelflecken. Ein, selbst schwaches Licht, welches nicht dispergirt wird, bewahrt eine merkwürdige Intensität. So konnte ich die Natriumlinien wohl getrennt sehen in der Flamme einer kleinen gewöhnlichen Kerze aus einer Entfernung von zwei Kilometern.

Es ist jedoch zu bemerken, daſs bei den rothen Sternen die dunklen Linien eigentlich Streifen sind, ähnlich wie sie die Absorption unserer Atmosphäre im Sonnenlicht erzeugt. So ist die Linie *D* ungeheuer verbreitert, weit mehr als die sehr feine Natriumlinie. Dieſs beweist, daſs diese Sterne von sehr absorbirenden Atmosphären umgeben sind, deren Natur nicht eher nachgewiesen seyn wird, als bis die Chemiker in dem Spectrum das der *Natur der Substanz* Angehörige getrennt haben von dem, was von deren *Temperatur* herrührt.

XIV. *Phosphorescenzlicht.*

— Wenn man ein Stück Chlorophan, das in einem Glasrohr erhitzt, ein schon bei Tageslicht sichtbares grünes Licht giebt, im Dunklen mit dem Spectral-Apparat beschaut, so sieht man nur einfarbiges Grün. Phosphorit von Estremadura, das ein gelbliches Licht giebt, zeigt Grün, Gelb und Roth. Ein grüner Flufsspath aus dem Breisgau dagegen zeigt in dem Grün zwei schwarze Linien, von denen einer dicht neben dem Orange-Roth. Zwei andere hellgrüne Flufsspathe, deren Fundort mir unbekannt, geben dieselbe Erscheinung. Die schwarzen Linien sind so kräftig, wie in Didymoxydhaltigen Lösungen. (Aus einem Briefe des Hrn. Kindt in Bremen.)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1867. ANNALEN No. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXI.

1. *Ueber die Temperatur der Flammen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs;* *von R. Bunsen.*

Wird ein brennbares, mit Sauerstoff gemischtes, Gas entzündet, so erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche aus der Verbrennungswärme des Gases und aus der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte für den Fall berechnet werden kann, dafs die Verbrennung bei der in dem Gemische herrschenden Temperatur eine vollständige ist.

Es sey ein Gemenge von h Gewichtstheilen Wasserstoff, o Gewichtstheilen Sauerstoff und n Gewichtstheilen Stickstoff gegeben, so werden bei der vollständigen Verbrennung, wenn Sauerstoff im Ueberschufs vorhanden war, hw Wärmeeinheiten erzeugt und folgende Verbrennungsproducte gebildet:

$$\frac{H+O}{H}h$$

$$o-\frac{O}{H_a}h$$

wo H und O die Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs und w die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bezeichnet. Nennt man die specifischen Wärmen dieser Verbrennungsproducte der Reihe nach σ_a, σ_s, σ_n, so ergiebt sich

$$(1)\qquad t_1=\frac{wh}{\left(\frac{H+O}{H}\right)h\sigma+\left(o-\frac{O}{H}h\right)\sigma_s+n\sigma_n}.$$

Diese Gleichung stützt sich, wie bemerkt, auf die Voraussetzung, dafs die Gasmenge h bei der hohen Temperatur t_1 noch vollständig verbrennen kann. Würde dagegen bei

der Explosion nur hx verbrennen und demnach $h(1-x)$ unverbrannt vorhanden seyn, so geht die Gleichung (1) über in

$$(2) \quad t_1 = \frac{wxh}{\left(\frac{H+O}{H}\right)hx\sigma_w + \left(o - \frac{O}{H}hx\right)\sigma_o + (1-x)h\sigma_h + n\sigma_n}$$

wo σ_h die specifische Wärme des bei t_1 unverbrannt gebliebenen Antheils Wasserstoff bedeutet. Setzt man

$$h\left(\frac{H+O}{H}\sigma_w - \frac{O}{H}\sigma_o - \sigma_h\right) = C$$

$$h\sigma_h + o\sigma_o + n\sigma_n = D,$$

so ergiebt sich

$$(3) \quad t_1 = \frac{hwx}{Cx+D}$$

$$(4) \quad x = \frac{t_1 D}{hw - t_1 C}.$$

Aus dem Drucke P_1, welchen das in einem verschlossenen Gefäfse explodirende Gemisch bei der Temperatur t_1 ausübt, erhält man mit Hülfe des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes für t_1 die weitere Gleichung

$$(5) \quad (1+\alpha t_1) PS = (1+\alpha t) P_1 S_1,$$

in der α den Ausdehnungscoëfficienten der Gase, t und P Temperatur und Druck des Gasgemisches beim Verschliefsen des Explosionsgefäfses und S und S_1 das specifische Gewicht des Gasgemenges vor und nach der Verbrennung bedeutet.

Nennt man die specifischen Gewichte der in dem Gasgemisch und dessen Verbrennungsproducten enthaltenen Gase, entsprechend den für die specifische Wärme derselben gewählten Zeichen s_w, s_o, s_n, s_h und das Gesammtgewicht des Gasgemisches G, so ist

$$S = \frac{G}{\frac{h}{s_h} + \frac{o}{s_o} + \frac{n}{s_n}}$$

$$S_1 = \frac{G}{\frac{1}{s_w}\left(\frac{H+O}{H}\right)hx + \frac{1}{s_o}\left(o - \frac{O}{H}hx\right) + \frac{1}{s_h}(1-x)h + \frac{1}{s_n}n}$$

oder einfacher, wenn man setzt

$$h\left(\frac{H+O}{Hs_w}-\frac{O}{Hs_o}-\frac{1}{s_h}\right)=A$$

und

$$\frac{h}{s_h}+\frac{o}{s_o}+\frac{n}{s_n}=B$$

$$S=\frac{G}{B},$$

$$(6)\quad S_1=\frac{G}{Ax+B}.$$

Substituirt man den in Gleichung (4) für x gefundenen Werth in der Gleichung (6) und den dadurch erhaltenen Werth von S_1 in die Gleichung (5), so erhält man, wenn

$$P_1(1+\alpha t)=Q$$

gesetzt wird,

$$t_1=-\frac{E}{2}\pm\sqrt{F+\tfrac{1}{4}E^2}$$

worin

$$E=\frac{AD+B\alpha hw-BC+\frac{CGQ}{PS}}{\alpha(AD-BC)}$$

$$F=\frac{\left(\frac{QG}{PS}-B\right)hw}{\alpha(AD-BC)}$$

gesetzt ist.

Der eine von diesen beiden Werthen von t_1 ist gröfser, als der aus Gleichung (1) und hat daher für das hier behandelte Problem keine Bedeutung. Ist die Verbrennungstemperatur t_1 gefunden, so erhält man aus Gleichung (4) den Werth von hx, d. h. die Gewichtsmenge des Wasserstoffs, welche in dem Augenblick, wo das Maximum der Flammentemperatur erreicht wurde, verbrannt war und mithin auch den Werth von $h(1-x)$ d. h. die Gewichtsmenge des Wasserstoffs, welche bei der hohen Temperatur t_1 die Fähigkeit zu verbrennen, verloren hat.

Für Gemenge von Kohlenoxyd oder Wasserstoff mit Sauerstoff und Stickstoff sind mit Ausnahme von P_1 sämmtliche numerische Werthe der Gröfsen, welche in die Gleichungen zur Bestimmung von t_1 und x eingehen, bekannt.

Es ist daher für jedes zu untersuchende Gasgemenge von dieser Zusammensetzung nur noch der Werth von P_1 durch Versuche zu bestimmen.

Die Messung des Druckes, welcher von einem in verschlossenen Gefäfsen explodirenden Knallgemisch im Momente der höchsten Erhitzung ausgeübt wird, läfst sich zwar nicht mit Schärfe, aber doch mit annähernder Genauigkeit ausführen, wenn man eine, das Explosionsgefäfs luftdich verschliefsende, Platte successiv mit Gewichten beschwert und durch Versuche dasjenige Gewicht ermittelt, bei welchem die im Gefäfse explodirende Gasmasse die Platte eben noch zu heben vermag. Solche Druckmessungen können indessen nur innerhalb gewisser Gränzen brauchbare Resultate geben. Denn verdünnt man ein explosives Gasgemenge allmählich mehr und mehr mit einem Gase, welches nicht selbst mit an der Verbrennung theilnimmt, so zeigt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung immer mehr verlangsamt, bis man endlich, wenn das Gemisch an der Gränze der Verbrennlichkeit angekommen ist, das Fortschreiten der Entzündung sogar mit bloſsem Auge verfolgen kann. Wird daher durch zu groſse Verdünnung mit fremden Gasen die Verbrennung übermäſsig verzögert, so kann die Druckmessung dadurch völlig fehlerhaft werden, daſs der zuerst entzündete Theil des Gases schon im Erkalten begriffen ist, indeſs der später von der Entzündung erreichte noch eine zunehmende Erhitzung erfährt. Um dieser Fehlerquelle vorzubeugen, ist es nöthig, keinen zu groſsen Ueberschuſs nicht mitverbrennender Gase anzuwenden, den Querschnitt der zu entzündenden Gassäule nicht übermäſsig groſs zu wählen und die Entzündung möglichst gleichzeitig in der ganzen Gasmasse eintreten zu lassen. Dieses letztere wird am Besten dadurch erreicht, daſs man einen sehr kräftigen, mittelst eines groſsen Rühmkorff'schen Apparates erzeugten Inductionsfunken durch die ganze Länge der Gassäule hindurchschlagen läſst. Das Fig. 1 Taf. III abgebildete Explosionsgefäfs von sehr dickem Glase, welches ich angewandt habe, umschloſs eine 8,15 Centimeter hohe und 1,7 Centimeter im

Durchmesser haltende Gassäule, so dafs der ganze Weg, welchen die Entzündung von der Funkenbahn bis zur Glaswand zurückzulegen hatte, nur 8,5 Millimeter betrug. Je kürzer im Verhältnifs zur Dauer der Abkühlung die Zeit ist, in welcher die Maximumtemperatur erreicht wird, um so weniger hat man die angedeutete Fehlerquelle zu befürchten. Es ist in dieser Beziehung wichtig, sich ein Urtheil über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung bilden zu können. Dieselbe läfst sich in der Weise schätzen, dafs man das explosive Gasgemenge unter den dabei unerläfslichen Vorsichtsmafsregeln aus einer in dünner Platte befindlichen feinen Oeffnung von bekanntem Querschnitt brennen läfst und die Ausströmungsgeschwindigkeit durch Druckverminderung vorsichtig bis zu dem Punkte verlangsamt, wo die Flamme durch die Oeffnung zurückschlägt und das unter der letzteren befindliche Gas entzündet. Dieser Rückschlag mufs nämlich eintreten, wenn die Geschwindigkeit mit der das Gasgemisch die Ausströmungsöffnung passirt, um unendlich wenig geringer ist, als die Geschwindigkeit, mit der sich die Entzündung von den oberen brennenden Gasschichten nach den unteren noch nicht brennenden hin fortpflanzt. Man hat dann nur die Ausflufsgeschwindigkeit des nicht brennenden Gasgemisches bei dem Drucke, unter welchem die Flamme zurückschlug, direct zu messen, um die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung, welche dieser Ausflufsgeschwindigkeit gleich ist, mit annähernder Genauigkeit zu erhalten. Nennt man diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit c, den Durchmesser der Oeffnung in dünner Platte, aus der das Knallgas ausströmte d, und das Volumen Gas, welches in t Secunden unter jenem Drucke aus der Oeffnung ausströmt V, so ist

$$c = \frac{4V}{\pi d^2 t}$$

Ein Versuch mit reinem Wasserstoff-Knallgas gab folgende Zahlen:

$V = 963000$ Cubikmillim.; $d = 1{,}2$ Millim.; $t = 25$ Secund.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in

reinem Knallgase beträgt daher 34 Meter[1]) in der Secunde.

Es ist anzunehmen, dafs die wirkliche Geschwindigkeit diese, durch den Versuch gefundene, noch etwas übertrifft, da die Abkühlung, welche der in fortschreitender Entzündung begriffene Gasstrahl an dem Rande der Ausflufsöffnung erleidet, den gesuchten Werth etwas zu klein finden läfst.

Da in dem Explosionsgefäfs von den oben angegebenen Dimensionen die Entfernung von der in der Achse des Gefäfses befindlichen Funkenbahn bis zu der Glaswandung nur 8,5 Millimeter beträgt, so läfst sich behaupten,

dafs die Zeit, in welcher die gesammte Gasmasse in jenem Gefäfse zur vollständigen Verbrennung gelangte und daher ihr Temperaturmaximum erreichte, nicht mehr als $\frac{1}{4000}$ Secunde betrug.

Betrachtet man durch eine mit bekannter Geschwindigkeit rotirende stroboscopische Scheibe, die mit radialen Ausschnitten versehen ist, eine weifse Fläche die durch das Licht des in dem erwähnten Gefäfse explodirenden Knallgases beleuchtet wird, so findet man für die Dauer der dadurch hervorgebrachten noch sehr grellen Beleuchtung $\frac{1}{65}$ Secunde.

Während also die Maximumtemperatur der Verbrennung in höchstens $\frac{1}{4000}$ Secunde schon erreicht ist, erscheint die Temperatur nach Verlauf von $\frac{1}{65}$ Secunde so wenig gesunken, dafs die Flamme immer noch eine grelle Beleuchtung hervorbringt.

Man sieht daraus, dafs bei reinem Knallgas der in Frage stehende Fehler in den Druckmessungen wenig zu fürchten ist. Weniger günstig stellen sich diese Verhältnisse beim

1) Man sieht aus diesem Werthe, dafs die Geschwindigkeiten, welche gewisse, auf der Sonnenoberfläche zu Zeiten bemerkbare, sich fortbewegende Lichterscheinungen zeigen, meistens viel höherer Ordnung sind, als die Geschwindigkeit, mit der sich chemische Processe in Gasgemengen fortpflanzen. Das Feld der Hypothesen, welche einzelne dieser Lichterscheinungen auf chemische Vorgänge zurückzuführen suchen, erleidet dadurch eine erhebliche Beschränkung.

Kohlenoxydknallgase heraus, welches die geringe Entzündungsgeschwindigkeit von nicht einmal 1 Meter in der Secunde besitzt, dagegen aber, wie es scheint, erheblich langsam abkühlt. Dem ungeachtet darf man auch bei diesem Gase von Druckmessungen noch befriedigende Resultate erwarten, da die Uebereinstimmung zwischen den mit Wasserstoff und den mit diesem Gase erhaltenen Resultaten, welche wohl kaum auf Rechnung von Zufälligkeiten gesetzt werden kann, dieſs kaum bezweifeln läſst. Die Druckmessungen werden auf folgende Weise ausgeführt: Man läſst das zu explodirende Gemisch über Quecksilber in das Explosionsgefäſs Fig. 1 Taf. III bis zu der beabsichtigten, durch einen Feilstrich bezeichneten Höhe aufsteigen, bringt die Quecksilberoberfläche im Gefäſs mit der der Wanne in gleiches Niveau und verschlieſs das Gefäſs mit der aufgeschliffenen Deckplatte Fig. 2. Diese besteht aus einer dicken Scheibe von Spiegelglas mit polirter Oberfläche. Auf dieselbe ist eine eiserne zweite Platte gekittet, von der zum Ueberschlagen des Funkens ein einserner bis über die Oberfläche der durchbohrten Glasscheibe hervorragender Stift ausgeht. Die Glasscheibe, welche man mit wenig Baumöl fettet, wird auf den mattgeschliffenen Rand des Explosionsgefäſses durch Anreiben unter dem Quecksilber zum Adhäriren gebracht, das dadurch luftdicht verschlossene Gefäſs aus dem Quecksilber entfernt und mit dem kleinen Glasaufsatz Fig. 3 versehen, wie es auf Fig. 4 ersichtlich ist. Dieser Glasaufsatz, der mit Wasser gefüllt wird, steckt wasserdicht auf einem das Explosionsgefäſs umschlieſsenden Kautschuckwulst. Zur Druckmessung selbst wird die Hebelvorrichtung Fig. 4 Taf. III benutzt. Das fixirte Gewichtsstück *a* dient zum Balanciren des längeren Hebelarms, auf dessen Eintheilung das Gewichtsstück *b* verschiebbar ist, um den auf den Verschluſs des Explosionsgefäſses lastenden Druck beliebig variiren zu können. Die Eisenplatte des Explosionsgefäſses, auf welche der Fortsatz *d* des Hebelarms drückt, ist im Centrum mit einem Korn versehen, um die konische Spitze dieses Forsatzes *d* stets genau concentrisch an dersel-

ben Stelle aufsetzen zu können. *c* ist eine Staniolbausche, welche mittelst eines durch den Boden des Explosionsgefäfses luftdicht hindurchgeführten Platindrathes mit dem Quecksilberinhalte des Gefäfses in leitender Verbindung steht. Um den Inductionsfunken durch die ganze Höhe der Gassäule hindurchschlagen zu lassen, hat man daher nur nöthig den einen Zuleitungsdraht mit dem metallenen Hebelarm, den anderen mit der Staniolbausche zu verbinden. Wenn der durch das Abbrennen des Gases verursachte Druck geringer ist, als der von dem Hebelarm auf die Glasplatte ausgeübte, so verbrennt das Gas ohne erheblich hörbare Explosion und ohne das Absperrwasser im Glasaufsatz in Bewegung zu setzen; im entgegengesetzten Falle wird das Sperrwasser heftig und unter geräuschvoller Explosion emporgeschleudert. Die Druckgränzen, bei denen einerseits noch ruhige und andrerseits schon mit starker Explosion verbundene Verbrennung eintritt, lassen sich durch wenige Versuche einander so nahe rücken, dafs man das Mittel aus den beiden sich am Nächsten liegenden ohne erheblichen Fehler als den gesuchten Druck betrachten kann, wie folgende Versuche zeigen:

Cyangas mit Luft: Druck in Atmosphären	11,01	ruhige Verbrennung.
	10,90	heftige Explosion.
Kohlenoxyd mit Luft: Druck in Atmosphären	7,31	ruhige Verbrennung.
	7,22	heftige Explosion.
Kohlenoxyd mit Sauerstoff: Druck in Atmosphären	10,20	ruhige Verbrennung.
	10,01	heftige Explosion.
Wasserstoff mit Sauerstoff: Druck in Atmosphären	9,56	ruhige Verbrennung.
	9,46	heftige Explosion.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs man dem durch den Hebelarm gemessenen Drucke noch denjenigen hinzuzufügen hat, unter welchem sich das Gas befand, als es im Explosionsgefäfse abgeschlossen wurde. Aufserdem ist noch eine Correction anzubringen, welche sich auf die Adhäsion der das Gefäfs verschliefsenden Glasplatte bezieht. Der Druck, welchen dieselbe nöthig hat, um abzureifsen, mufs nämlich bei der Explosion mit überwunden werden

und ist daher ebenfalls zu dem am Hebelarm gemessenen hinzuzuaddiren Die Gröfse der Adhäsion ist aber bekanntlich in erheblichem Maafse von der Zeit abhängig, während welcher der Druck wirkt. Um daher diese Gröfse so viel als möglich unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei den Versuchen bestanden, zu messen, wurde folgender Weg eingeschlagen: Eine an der adhärirenden Glasplatte durch Schnüre befestigte, auf einer Tischplatte ruhende Wageschale wurde nach und nach mit Gewichten beschwert und die Gränze gesucht, wo bei dem raschen Emporheben des Explosionsgefäfses die daran durch Adhäsion haftende Platte eben noch abrifs, ohne dafs die Wageschale merklich mit emporgehoben wurde. Das Gewicht, bei welchem dieser Punkt eintrat, wurde dem am Hebelarm gemessenen hinzugefügt. Die Unsicherheit, welche der auf diese Weise gefundene Correctionswerth immer noch mit sich bringt, fällt bei den Messungen nicht sehr erheblich ins Gewicht, da derselbe nur einen kleinen Bruchtheil von dem zu messenden Gesammtdruck ausmacht. Die Genauigkeit der auf diese Weise ausgeführten Druckmessungen ist zwar nur gering, aber immer noch, wie man wohl aus den nachfolgenden Versuchen schliefsen darf, grofs genug, um die merkwürdige Gesetzmäfsigkeit erkennen zu lassen, von denen die Verbrennungserscheinungen der Gase beherrscht werden. Bei sämmtlichen Versuchen betrug das Gasvolumen im Explosionsrohr 18,5 Cubikcentimeter. Die erzeugte cylindrische Flamme hatte eine Höhe von 8,15 Centimeter und einen Durchmesser von 1,7 Centimeter. Zu dem ersten und zweiten der folgenden sieben Versuche diente ein Gemenge von k Gewichtstheilen Kohlenoxydgas mit o Gewichtstheilen Sauerstoff, die gerade zur Verbrennung hinreichten; zu den Versuchen (3) bis (7) dasselbe Knallgasgemenge mit successiven Ueberschüssen von s Sauerstoff. P und P_1 sind bei diesen wie bei allen späteren Versuchen in Atmosphärendrucken angegeben.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	Versuch 6	Versuch 7
h	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
o	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715
n	0,0000	0,0000	0,1850	1,4664	1,8620	2,9390	3,6960
p	0,9934	0,9804	0,9590	0,9658	0,9699	0,9763	0,9768
P_1	10,1197	10,5600	8,6940	8,1662	7,6057	6,5130	5,6867
$t°$ C.	4,5	10,0	10,7	8,5	8,8	8,6	10,0

Als Werthe der in die Berechnung eingehenden Constanten wurden zu Grunde gelegt:

$\sigma_h = 0{,}1753$ $\quad s_h = 0{,}9674$ $\quad w = 2403$

$\sigma_o = 0{,}1547$ $\quad s_o = 1{,}1056$ $\quad \alpha = 0{,}00366$

$\sigma_n = 0{,}1547$ $\quad s_n = 1{,}1056$ $\quad H = 14{,}0000$

$\sigma_w = 0{,}1702$ $\quad s_w = 1{,}5202$ $\quad O = 8{,}0000$

Bei den folgenden Versuchen (8) und (9) war dem Gemisch von 1 Gewichtstheil Kohlenoxydgas mit 0,5715 Gewichtstheilen Sauerstoff statt des überschüssigen Sauerstoffs ein successiv wachsender Ueberschufs von n Gewichtstheilen Kohlenoxydgas und bei Versuch (10) und (11) statt dieses letzteren ein Ueberschufs von Stickstoff beigemischt.

	Versuch 8	Versuch 9	Versuch 10	Versuch 11
h	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
o	0,5715	0,5715	0,5715	0,5715
n	1,0285	4,7444	1,8920	1,8920
p	0,9851	0,9791	0,9934	0,9802
P_1	8,7602	4,7008	7,2760	7,5720
$t°$ C.	8,0	7,7	4,5	10,0

Für Versuch (8) und (9) wird

$\sigma_n = 0{,}1753$

$s_n = 0{,}9674$

und für Versuch (10)

$\sigma_n = 0{,}1717$

$s_n = 0{,}9713$

Die folgenden Versuche (12) und (13) sind mit reinem elektrolytischen Knallgas; (14) mit demselben Gase und Stickstoff angestellt.

	Versuch 12	Versuch 13	Versuch 14
k	1,0000	1,0000	1,0000
o	8,0000	8,0000	8,0000
n	0,0000	0,0000	26,500
P	0,9736	0,9736	7,9684
P_1	9,7300	9,5140	7,2512
t^0 C.	5,0	10,0	10,0

Die zur Berechnung dieser Versuche benutzten Werthe der in der Gleichung vorkommenden Constanten sind:

$\sigma_k = 2{,}3910$ $\quad s_k = 0{,}06927$ $\quad w = 29629$

$\sigma_o = 0{,}1547$ $\quad s_o = 1{,}1056$ $\quad \alpha = 0{,}00366$

$\sigma_n = 0{,}1717$ $\quad s_n = 0{,}9713$ $\quad H = 1{,}0000$

$\sigma_w = 0{,}3621$ $\quad s_w = 0{,}62207$ $\quad O = 8{,}0000$

Die nachstehende Tabelle enthält die Berechnungen sämmtlicher Versuche, geordnet nach den Temperaturmaximis $t_1 - t$ welche die einzelnen auf Volumina berechneten Gasgemische von 0° bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäfse erreichen[1]). Columne III giebt die Temperaturmaxima für die in Columne I und II aufgeführten Gemische.

Nummer des Versuchs	I.	II.	III. $t_1 - t$	IV. x	V. Mittel	VI. Abweichung vom Mittel
2	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	3172° C.	0,351		+ 0,0194
1	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	2893° C.	0,319		— 0,0126
12	$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	2854° C.	0,338	0,3316	+ 0,0064
13	$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,0000 Vol.	2833° C.	0,336		+ 0,0044
3	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,1079 Vol. O	2558° C.	0,314		— 0,0176

1) Die Verminderung, welche die Verbrennungswärme durch die kleine Temperaturerniedrigung t erleidet, ist bei der Rechnung als ganz unerheblich aufser Acht gelassen.

Nummer des Versuchs	I.	II.	III. $t_1 - t$	IV. x	V. Mittel	VI. Abweichung vom Mittel
8	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,6857 Vol. CO	2471° C.	0,460		— 0,0421
4	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0,8554 Vol. O	2325° C.	0,478		— 0,0241
5	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,0861 Vol. O	2117° C.	0,490		— 0,0121
11	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,2563 Vol. N	2084° C.	0,515		+ 0,0129
14	$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,2599 Vol. N	2024° C.	0,547	0,5021	+ 0,0449
10	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,2563 Vol. N	1909° C.	0,470		— 0,0321
6	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1,7145 Vol. O	1726° C.	0,520		+ 0,0179
7	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	2,1559 Vol. O	1460° C.	0,512		+ 0,0099
9	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	3,1629 Vol. CO	1146° C.	0,527		+ 0,0249

Aus Columne III dieser Zusammenstellung ergiebt sich:

1) dafs im richtigen Verhältnifs gemischtes Knallgas von Kohlenoxyd und Sauerstoff im Mittel aus Versuchen (1) und (2) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäfs sich von 0° C. auf

3033° C.

erhitzt, wobei die Abweichung vom Mittel bei den einzelnen Versuchen 4,58 Procent der ganzen Temperaturerhöhung beträgt;

2) dafs im richtigen Verhältnifs zusammengesetztes Knallgas von Wasserstoff und Sauerstoff im Mittel aus Versuch (12) und (13) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäfs von 0° C. auf

2844° C.

erhitzt wird mit Abweichungen in den einzelnen Versuchen von 0,366 Procent der ganzen Temperaturerhöhung;

3) dafs im richtigen Verhältnifs zusammengesetztes Knall-

gas von Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft im Mittel aus Versuchen (10) und (11) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäfs sich erhitzt von 0° C. auf

1997° C.

mit Abweichungen in den einzelnen Versuchen von 4,41 Procent der ganzen Temperaturerhöhung;

4) dafs im richtigen Verhältnifs zusammengesetztes Knallgas von Wasserstoff und atmosphärischer Luft nach Versuch (14) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäfs eine Erhitzung erleidet von 0° C. auf

2024° C.

Colume IV und V läfst die sehr merkwürdige Thatsache erkennen,

5) dafs sowohl bei dem reinen Kohlenoxydknallgase, als auch bei dem Wasserstoffknallgase während des Temperaturmaximums $t_1 - t$, im Mittel aus (1), (2), (3), (12) und (13), von dem ganzen vorhandenen Wasserstoff oder Kohlenoxyd fast ganz genau nur der dritte Theil, nämlich

$$x = \frac{1}{3{,}015}$$

verbrennt, während die übrigen $\frac{2}{3}$ durch Erhitzen auf jene hohen Temperaturen von 2558° bis 3033° die Fähigkeit sich zu verbinden verloren haben;

6) dafs ferner bei denselben beiden Knallgasen, wenn 1 Vol. derselben successiv mit 0,686 bis 3,163 Vol. nicht mitverbrennenden Gases verdünnt wird und die Flammentemperatur in Folge dessen successiv von 2471° C. auf 1146° C. herabsinkt, bei allen Temperaturen innerhalb dieses Intervalls fast ganz genau die Hälfte des Kohlenoxyds oder Wasserstoffs, nämlich im Mittel aus allen Versuchen,

$$x = \frac{1}{1{,}992}$$

verbrennt, während in der anderen Hälfte Sauerstoff und Kohlenoxydgas oder Sauerstoff und Wasserstoff die Fähigkeit, sich mit einander zu verbinden, eingebüfst haben.

Die Verbrennungsproducte des reinen Kohlenoxydknallgases bestehen demnach bei 3033° C. aus:

Sauerstoff	1 Vol.
Kohlenoxyd	2 Vol.
Kohlensäure	1 Vol.

Eben so die des reinen Wasserstoffknallgases bei 2844° C.

Sauerstoff	1 Vol.
Wasserstoff	2 Vol.
Wasserdampf	1 Vol.

Innerhalb der Temperaturen von 2471° C. bis 1146° C. bilden sich aus den Kohlenoxydknallgasen folgende Verbrennungsproducte;

Sauerstoff	1 Vol.
Kohlenoxyd	2 Vol.
Kohlensäure	2 Vol.

und aus dem Wasserstoffknallgas bei 2024° C.

Sauerstoff	1 Vol.
Wasserstoff	2 Vol.
Wasserdampf	2 Vol.

Die der Columne III und IV entnommene graphische Darstellung *A* Fig. 5 Taf. III, in der die Abscissen die Temperaturen, die Ordinaten dagegen die von 10 Volumen Wasserstoff oder Kohlenoxydgas bei diesen Temperaturen verbrennungsfähigen Volumina bedeuten, zeigt, dafs der bei allmählich gesteigerter Temperatur unverbrennlich werdende Antheil des Gases nicht stetig wächst, sondern einer gebrochenen Linie entspricht. Die Curve *B* Fig. 5 stellt in der Abscissenlinie die Flammentemperaturen der untersuchten Kohlenoxydknallgase dar, bezogen auf die, einem Volumen derselben überschüssig beigemengten Gasvolumina, die den verticalen Ordinaten entsprechen. Wo zwei Versuche mit demselben Gasgemisch angestellt wurden, ist der aus beiden berechnete Mittelwerth eingetragen. In Curve *B* zeigt sich ein Wendepunkt, der mit der gebrochenen Stelle in Curve *A* zusammenfällt und der Temperatur entspricht, wo der verbrennungsfähige Antheil des Gases von $\frac{1}{2}$ auf $\frac{1}{3}$ überspringt. Faßt man das Resultat dieser Betrachtungen zusammen, so

ergiebt sich, dafs die Verbrennung von Gasen auf ganz anderen Vorgängen beruht, als man bisher angenommen hat.

Wird Kohlenoxydknallgas entzündet und seine Temperatur dadurch von 0° auf 3033° C. gesteigert, so enthält es $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Kohlenoxydgases in unverbranntem und unverbrennlichem Zustande; die Temperatur 3033° C. erniedrigt sich jetzt durch Strahlung und Leitung auf 2558° C., ohne dafs von diesen $\frac{2}{3}$ Kohlenoxydgas etwas verbrennen kann; sinkt die Temperatur um noch etwas weiter herab, so beginnt von Neuem eine Verbrennung, welche den weiteren durch Strahlung und Leitung bedingten Wärmeverlust ersetzt und die Temperatur von 2558° C. wiederherstellt, ohne eine Erhitzung über diese Temperatur bewirken zu können; daher folgt auf die von 3033° C. stetig abnehmende Temperatur abermals eine so lange constant bleibende von 2558° C., bis gerade die Hälfte des Kohlenoxydgases verbrannt ist; es tritt jetzt eine dritte Phase ein, bei der bis zur Abkühlung des entflammten Gemisches auf mindestens 1146° C. wiederum gar keine Verbrennung erfolgt. Da das Gasgemisch nach dem Erkalten ganz aus Kohlensäure besteht, so müssen sich diese abwechselnden Phasen constanter und abnehmender Temperaturen auch noch unterhalb 1146° C. wiederholen, bis der letzte Antheil des Gases verbrannt ist.

Wenn die Kohlensäure bei allmählich gesteigerter Temperatur in derselben Weise in Sauerstoff und Kohlenoxyd zerfällt, wie sie aus Kohlenoxyd und Sauerstoff bei dem Uebergange aus hohen in niedere Temperaturen entsteht, so mufs eine Reihe specifischer Gewichtsbestimmungen dieses Gases, je nach den Temperaturen, bei denen jede derselben ausgeführt wird, folgende Werthe[1]) geben:

bei 0° 1,5202
zwischen 1146° und 2558° 1,2162
zwischen 2558° und 3033° 1,1402.

In Folge der Zersetzung des Wasserdampfs würde man für das specifische Gewicht desselben finden

1) Abgesehen von dem Einflusse, welchen die kleine Abweichung vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ausüben würde.

bei 150° 0.6221
bei 1874° 0.4977
bei 2024° 0.4666.

Die discontinuirliche, gleichsam stufenweise erfolgende Verbrennung eines gleichförmigen Gemenges brennbarer Gase mit Sauerstoff gehört einer Klasse von Erscheinungen an, die unter ein eigenthümliches, bei einer anderen Gelegenheit[1]) von mir nachgewiesenes Gesetz fällt, welches sich dahin aussprechen läfst:

dafs unter den dazu günstigen Umständen Verbindungen, die sich in einem vollkommen homogenen Gasgemenge gleichzeitig neben einander bilden, in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnifs zu einander stehen und dafs diese stöchiometrischen Verhältnisse bei dem Hinzutreten eines dritten, an Menge stetig wachsenden, die Homogenität des Gemenges nicht störenden Körpers sprungweise sich ändern.

Ich lasse zum leichteren Verständnifs der zu erklärenden Erscheinungen einige der Beobachtungen hier folgen, welche ich zur Begründung des erwähnten Gesetzes bereits an einem anderen Orte publicirt habe[2]):

Entzündet man ein gleichförmiges Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, welches weniger von diesem letzteren enthält als zur Verbrennung eines jeden der beiden andern Gase erforderlich ist, so sind drei Fälle denkbar: der Sauerstoff verbrennt ganz mit dem einen oder ganz mit dem andern oder mit beiden zugleich. Der Versuch zeigt, dafs die Verbrennung beider erfolgt; der Versuch zeigt aber auch, dafs die Mengen, welche sich der Sauerstoff von den überschüssig vorhandenen Gasen zur Verbrennung auswählt, in einem einfachen atomistischen Verhältnifs zu einander stehen und dafs diese mit dem Sauerstoff sich verbindenden Gasmengen bei allmählicher Vermehrung eines der Gemengtheile im Gemisch nicht stetig wachsen oder abnehmen, sondern in Intervallen plötzlich von einem einfachen

1) Liebig's Ann. Bd. LXXXV, S. 137.
2) Gasometrische Methoden, S. 273.

Atomverhältnifs auf ein anderes einfaches überspringen. Der Sauerstoff theilte sich dabei in das überschüssig dargebotene Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas in Verhältnissen, die folgenden Atomzahlen der gebildeten Verbrennungsproducte entsprechen:

$$\begin{array}{cccccc} 2CO_2 & CO_2 & CO_2 & CO_2 & CO_2 & CO_2 \\ HO & HO & 2HO & 3HO & 4HO & 5HO. \end{array}$$

Da bisher keine einzige Verbindung von Wasser und Kohlensäure hat hervorgebracht werden können, so ist man genöthigt anzunehmen, dafs sich schon zwischen den unverbundenen Atomen überwiegende, einfachen Atomenverhältnissen entsprechende Anziehungen bilden, ohne dafs wir im Stande sind, die Bedingungen herbeizuführen, unter denen die jenen Anziehungen entsprechenden atomistischen Verbindungen wirklich zu Stande kommen, demnach die chemischen Kräfte im Stande sind einander benachbarte Atome, mögen diese später an der Verbindung theilnehmen oder nicht, schon vor der Vereinigung zu Systemen in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zu ordnen, nach welchen dann die Verbindung leichter erfolgt als nach anderen.

Faſst man von diesen Gesichtspunkten ausgehend die Gasverbrennung ins Auge, so begegnet man ganz ähnliche Beziehungen. Denken wir uns eine Anzahl Kohlenoxyd- und Sauerstoffatome

CO, O; CO, O; CO, O; CO, O; CO, O; CO, O;

immer höheren Temperaturen ausgesetzt, so wird ein Punkt eintreten, wo das erste Atomenpaar CO, O zu CO_2 verbrennt. Die Resultirende der Kräfte zwischen den Atomen

CO, O; CO_2; CO, O

mufs jetzt eine ganz andere seyn, als zwischen den ursprünglichen

CO, O; CO, O; CO, O.

Sie kann eine solche seyn, die unzureichend ist, die beiden dem Kohlensäureatom benachbarten Atomenpaare innerhalb der Temperaturintervalls von 3033° C. bis 2558° C. zu Kohlensäure zusammenzuführen. Wenn sich daher derselbe Vorgang in der ganzen Gasmasse wiederholt hat, kann

nur gerade der dritte Theil des Gases zu Kohlensäure verbrannt seyn, wie es der Versuch in der That zeigt. Warum sich unter den obwaltenden Verhältnissen dieser Einfluſs der Anziehungen gerade nur auf drei Atomenpaare und nicht weiter erstreckt, läſst sich theoretisch eben so wenig begründen, als es überhaupt möglich ist, in irgend einer bereits zu Stande gekommenen Verbindung die Anzahl der darin zusammentretenden Atome *a priori* voraus zu bestimmen. Um ferner zu begreifen, daſs unterhalb der Temperaturgränze 2558° C. zunächst nur gerade die Hälfte der ganzen Gasmasse verbrennen kann, darf man in ähnlicher Weise nur annehmen, daſs die unter dieser Temperatur wieder möglich gewordene Bildung eines weiteren Kohlensäureatoms ein neues Gleichgewicht der Kräfte hervorruft und dadurch zur Entstehung der durch vorwiegende Anziehungen mit einander verknüpften Atomenpruppe

$$CO, O, CO_2$$

Veranlassung giebt, in der die neue Resultirende aller vorhandenen Kräfte jetzt auch innerhalb des noch niedrigeren Temperaturintervalls von 2471° bis mindestens 1146° C. keine Kohlensäurebildung mehr zu Stande bringen kann.

Diese Erklärung findet eine gewichtige Stütze in der Thatsache, daſs nicht nur die Temperaturintervalle, innerhalb welcher die verschiedenen Verbrennungsphasen erfolgen, sondern auch die Entzündungstemperaturen von den Anziehungen abhängen, welche Gruppen benachbarter Atome, namentlich auch solcher, welche an den gebildeten Verbindungen gar nicht theilnehmen, auf einander ausüben. Jedermann weiſs, daſs sich Phosphor erst bei Temperaturen zwischen 20° und 30° mit reinem Sauerstoff zu phosphoriger Säure verbindet, daſs ein kleiner Zusatz von verschiedenen Kohlenwasserstoffgasen diese Verbindungsfähigkeit zwischen 20° und 30° aufhebt und über 30° hinaus erhöht, daſs endlich eine Beimischung von Stickstoff die Temperatur, wo das Leuchten des Phosphors beginnt, weit unter 20° herabdrückt.

Es dürfte kaum nöthig seyn, hier noch zu bemerken,

dafs die in vorstehender Arbeit befolgte Methode zur Bestimmung der Flammentemperaturen nur auf solche Knallgasgemenge anwendbar ist, bei denen zwei und nicht mehr Elemente zur Verbrennung gelangen, da man nicht anzugeben im Stande ist, welche von den verschiedenen unter diesen Umständen möglichen Verbrennungsproducten während der successiven Phasen der Verbrennung auftreten. Dagegen lassen sich die Flammentemperaturen t_1 von Knallgasgemengen mit nur zwei sich verbindenden Elementen mit Hülfe der nachstehenden Formel berechnen, wenn zuvor der aus kleinen ganzen Zahlen zusammengesetzte Coëfficient $\frac{m}{n}$, welcher den innerhalb einzelner Temperaturintervalle verbrennungsfähigen Antheil des Gases angiebt, durch Versuche ein für allemal bestimmt ist.

$$t_1 = \frac{\frac{m}{n} \mathrm{H}\, w}{\sigma_2 \frac{m}{n}(\mathrm{H}+\mathrm{O}) + \sigma_1 \left(1-\frac{m}{n}\right)\mathrm{H} + \sigma_0 \left(1-\frac{m}{n}\right)\mathrm{O} + \sigma_q q}$$

In dieser Formel bedeuten die grofsen lateinischen Buchstaben die Atomgewichte der zusammen verbrennenden Gase, σ_0 σ_1 σ_2 σ_q die den einzelnen Gasen entsprechenden specifischen Wärmen und q die Gewichtsmenge eines beigemischten nicht verbrennlichen Gases, ausgedrückt in der H und O zu Grunde liegenden Einheit.

II. *Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung; von A. Töpler.*

(Fortsetzung von S. 55.)

III. Die vom elektrischen Funken in Luft erzeugte Welle.

Da der Schlierenapparat[1]) mit solcher Leichtigkeit bei constanter Beleuchtung die langsamen Luftströmungen zeigt, welche durch ungleiche Erwärmung des Beobachtungsraumes vor dem Haupt-Linsensystem entstehen, so kann die Sichtbarkeit von Luftwellen bei momentaner Beleuchtung nicht Wunder nehmen. In der That sieht man unter Anwendung des elektrischen Illuminators in den Luftschichten nahe vor den Hauptlinsen eine Luftwelle ganz gut, wenn unter mehreren Bedingungen namentlich die Eine erfüllt ist, dafs nämlich in dem durch das Gesichtsfeld des Apparates begränzten Theile der Welle hinreichend grofse Differenzen der Luftdichtigkeit vorhanden sind, um wahrnehmbare optische Unterschiede zu veranlassen. Um die Nothwendigkeit dieser Bedingung zu verstehen, stelle man sich vor, es werde in der Nähe des Apparates und zwar seitlich von demselben ein Ton erzeugt, welcher stark, aber nicht hoch sey. Setzt man der Einfachheit halber voraus, die abwechselnden Verdünnungs- und Verdichtungszonen dehnen sich genau auf Kugelflächen um die Schallquelle aus, so werden je nach der Stellung des Apparates zur Schallquelle die von dem momentanen Lichtbündel durchlaufenen Theile der Wellen prismatisch wirken können. Mögen nun diese Um-

1) Zur Beibehaltung dieses Namens habe ich mich in den folgenden Abschnitten bequemen müssen, obgleich ich mir nicht verhehle, dafs er eben so unpassend oder passend, als das Wort »Fernrohr« ist. Wie dieses ein Rohr für die Ferne, so ist jener ein Apparat für Schlieren. Eine Bezeichnung, welche unter den mannigfachen Zwecken des Apparates einem bestimmten entspricht, wäre leicht und correct zu geben. Ein Namen jedoch, welcher alle möglichen Anwendungen umfafste, dürfte kaum den Vorwurf der Schwerfälligkeit entgehen.

stände auch noch so günstig vorausgesetzt werden, so ist zu ersehen, dafs eine deutliche optische Wirkung nur dann zu erwarten ist, wenn auf die einzelnen Strahlenelemente des Sehfeldes möglichst verschiedene ablenkende Kräfte gewirkt haben, das heifst also zunächst, wenn in dem vom Sehfeld umspannten Luftraum unter sonst gleich günstigen Umständen möglichst grofse Differenzen der Dichtigkeit in Richtungen senkrecht zur optischen Axe des Apparates vorhanden sind. Wenn daher auch an den extremen Punkten in einer ganzen Welle eine bedeutende Differenz der Dichtigkeit vorausgesetzt wird, so wird jedenfalls innerhalb der wenigen Zolle des Sehfeldes ein grofser optischer Unterschied nicht stattfinden, sobald die Wellenlänge einigermafsen erheblich ist, und die Dichte auf der ganzen Wellenlänge von einem extremen Werth in den anderen nur allmählich übergeht. Es mufs, um es kurz zu fassen, die Luft in der Richtung der Wellenfortpflanzung möglichst grofse Dichtigkeitsunterschiede in möglichst nahe gelegenen Punkten zeigen. Wollte man daher daran denken, mit den gewöhnlichen akustischen Hülfsmitteln zu experimentiren, so dürften nur sehr hohe und sehr intensive Töne Aussicht auf Erfolg versprechen. Aufser der Intensität der Schallerregung mufs noch die innere Gestaltung der Welle, wenn ich mich des Ausdrucks bedienen darf, das heifst also die Qualität der Erregung, einen maafsgebenden Einflufs auf die Sichtbarkeit haben.

Die Erfahrung stimmt hiermit überein. Indem einerseits Schwingungen, welche den Gehörsinn mächtig anregen, sich der optischen Wahrnehmung entziehen, können andererseits Wellen gesehen werden, deren Eindruck auf das Ohr nur gering ist. Namentlich werden solche Wellen, welche ihren Ursprung einem sehr kurzen, aber kräftigem Impuls der Luft verdanken, am sichersten zu sehen seyn. Unter diesen Umständen ist es gleichgültig, ob der Impuls nur ein einmaliger ist, oder ob viele derselben in regelmäfsiger Wiederkehr den Eindruck eines Tones von bestimmter Höhe hervorrufen. Der elektrische Funken ist ein für den vorlie-

genden Zweck sehr günstiger Schall-Erzeuger[1]); man kann durch ihn der Luft einzelne Stöfse ertheilen und diese bis zur Entstehung eines Tones vermehren. Die durch die Funkenentladung in der Luft hervorgerufene Luftwelle will ich zunächst besprechen, da die hierbei gewonnenen Resultate bei anderen Phänomenen als bekannt vorausgesetzt werden müssen.

Es handelt sich also hier um zwei Funkenentladungen. Die eine soll vor dem Hauptlinsensystem des optischen Apparates eine Luftwelle erregen. Hat diese je nach dem Zweck des Versuchs in einem kleinen Bruchtheile einer Sekunde eine gewisse Ausbildung erlangt, so mufs ein zweiter Funken am Entlader des Illuminators (siehe Abschnitt I meiner vorhergehenden Abhandlung) ein momentanes Lichtbündel nach dem Analysator senden, um die Luftwelle im Gesichtsfelde zu zeigen. Der Kürze halber soll in Folgendem der erste Funken »Schall-Funken«, der zweite »Beleuchtungs-Funken« genannt werden. Da der elektrische Funken der einfachste Fall einer Schallerregung ist, indem er nur einen einmaligen, kurzen Impuls an die umgebende Luft mittheilt, so wird man erkennen, dafs der Zeitabstand zwischen beiden Entladungen maafsgebend für den Raumabstand seyn wird, um welchen die Luftwelle bei der Beobachtung von dem Schallfunken entfernt ist. Denkt man sich den Zeitabstand allmählich von Null anwachsend, so wird die sichtbare Welle im Beleuchtungsmomente stets gröfsere Dimensionen annehmen. So wünschenswerth es nun auch seyn möchte, diesen Zeitabstand bei den Versuchen genau in der Gewalt zu haben, so erwiesen sich doch alle zu diesem Zweck ersonnene Entladungsvorrichtungen als unzureichend, weshalb ich bei demselben Hülfsmitttel stehen blieb, welches schon früher in meinen »Beobachtungen« zu Grunde gelegt

1) Der Ausdruck »Schall« ist hier natürlich für jeden wahrnehmbaren Eindruck des Gehörsinnes gebraucht, desgleichen das Wort »Schallwelle« auch für den Fall, dafs die Lufttheilchen keine volle Schwingung beschreiben.

wurde; es führt unter Allen noch immer am sichersten zum Ziel.

Aus Fig. 9 Taf. I ist die zum Beobachten der untenbeschriebenen Erscheinungen sehr bequeme Anordnung des Schlierenapparates ersichtlich. *abgn* sind die mit den Buchstaben meiner vorigen Abhandlung übereinstimmenden Theile des elektrischen Illuminators. Ein zwischen den Kugeln *a* und *b* des Funkenmikrometers erzeugtes, momentanes Strahlenbündel durchläuft das Hauptlinsensystem *MN*, um in der Richtung nach *A* hin auf den Analysator zu gelangen. Die empfindliche Einstellung sey nach den bekannten Principien vorher erzielt, so wird das Gesichtsfeld durch die Gröfse der Linse *N* bestimmt. Nahe vor dieser Linse sey nun eine Entladungsvorrichtung angebracht, deren gut isolirte Metallarme *ep* und *dq* nach allen Seiten drehbar sind, so dafs die Kugeln *e* und *d* jede gewünschte gegenseitige Lage und Entfernung annehmen können. Von dem einen Arme *ep* führt eine isolirte Leitung zu einer Elektricitätsquelle bei *Q*. Andererseits ist eine gut isolirende Leitung von *q* über *c* nach *b* ausgespannt. (Die Drähte *Qp* und *qcb* sind mit Guttapercha überzogen und ruhen auf Glasstützen.) Es bedeutet ferner *F* eine leydener Flasche von veränderlicher Oberfläche, welche dadurch erhalten wird, dafs man in einen weiten Glascylinder ein dünnwandiges Reagensgläschen stellt, und innerhalb und aufserhalb des Letzteren Quecksilber bis zu beliebiger Höhe einfüllt. Auf das Quecksilber wird zur besseren Isolirung eine dünne Schicht Oel gegossen; zum äufseren, resp. zum inneren Quecksilber führen die in Kugeln endigenden Platinstäbe *h* und *c'*, so dafs das Ganze einen kleinen, dünnglasigen Condensator bildet. Die innere Belegung dieser Flasche kann man nun in der Leitung *qcb* einschalten oder daraus entfernen, je nachdem man die beiden Kugeln *c* und *c'* verbindet, oder trennt. Von *a* führt endlich noch eine Leitung über *E* nach *h*; dieselbe ist nicht isolirt, sondern *in allen Fällen* bei *E* gut mit der Erde verbunden. (Von den durch punktirte Linien angedeuteten Leitungen wollen wir vorläufig ganz absehen.)

Zur Erregung gespannter Elektricität bei Q kann, wie bei meinen älteren Beobachtungen, der Pol eines kräftigen Funkeninductors dienen; hierbei wird zweckmäfsig der andere Pol der inducirten Rolle mit E verbunden. Allein da beim Inductionsfunken der Zusammenhang der optischen Erscheinungen viel verwickelter ist, als es mir von vorn herein den Anschein hatte, so wandte ich mich zunächst zum Studium des einfacheren Funkens der Influenzmaschine, welcher ja eine mit dem Funken aus dem Conductor der gewöhnlichen Elektrisirmaschine identische Entladungsart ist. Bei den folgenden Versuchen ist daher als Elektricitätsquelle bei Q die kräftige Maschine, welche ich Bd. CXXX, S. 518 dieser Annalen beschrieb, überall benutzt worden, wo nicht ausdrücklich eines anderen Mittels Erwähnung geschieht. Der Inductionsfunken soll später noch besonders behandelt werden.

Wenn Q in Thätigkeit ist, so schlagen zwischen e und d einfache Funken als Wellenerzeuger über. Es konnten an den Armen des Entladers verschiedene Kugeln angeschraubt werden. Zu allen Beobachtungen dienten fast ausschliefslich zwei Kugelpaare von 12 und 20 Millimeter Durchmesser. Die Schlagweite des Schallfunkens betrug meistens 10 bis 20 Millm. (Zu Büschel- und Glimmlicht-Entladungen dienten noch kleinere Kugeln mit gröfserem Abstande.) Die Entladerkugeln am Funkenmikrometer $a\,b$ des Illuminators hatten 15 Millm. Durchmesser, ihr Abstand ist stets sehr klein vorausgesetzt, er betrug bei fast allen Versuchen nur Bruchtheile eines Millm.

Man kann nun die Entladerarme ep und dq so stellen, wie es in Fig. 9 Taf. I gezeichnet ist, dafs der Schallfunken in der Richtung der optischen Axe des Apparates überschlägt. Von A aus gesehen decken sich dann die Projectionen der beiden Kugeln, und man sieht den Schallfunken ebensowenig, als dasjenige, was in seiner nächsten Nähe vorgeht. Um so deutlicher aber bemerkt man das optische Phänomen, wenn es sich in gröfserer Entfernung um die Funken ausbildet. Diese Kugelstellung, welche in der Folge

kurz die »*axiale*« Kugelstellung heifsen mag, bleibe jedoch vorläufig aufser der Betrachtung. Wir nehmen vielmehr zunächst an, dafs die Kugeln *e* und *d* durch passende Stellung der Entladerarme so placirt seyen, dafs man dieselben neben- oder übereinander und zwischen ihnen den Schallfunken selbst im Gesichtsfelde des Analysators sieht. Diese Kugelstellung heifse die »*laterale*« und bezeichne also zugleich einen Schallfunken, welcher ungefähr senkrecht zur optischen Axe des Apparates gerichtet ist.

Denkt man sich nun *c* und *c'* aufser Verbindung gesetzt, so wird eine Entladung zwischen *ed* ihren Weg über *dqc* nehmen, dann die Unterbrechung bei *ba* in Form eines zweiten Funkens überspringen, um sich endlich über *E* zu verlieren. In diesem Falle ist der Zeit-Unterschied zwischen Schall- und Beleuchtungsfunken so gering, dafs die bei *ed* erzeugte Luftwelle noch keine irgend wahrnehmbare Ausbildung im Beleuchtungsmomente zeigt, wenn nicht die bei *ab* einander nahe gegenüberstehenden Flächen der Elektroden eine *erhebliche Ausdehnung* haben. Man sieht den unveränderten Funken auf dunklem Gesichtsfelde.

Wird jedoch zwischen *c* und *c'* eine gut leitende Verbindung hergestellt, so wird durch den Schallfunken zunächst die Flasche *F* geladen und diese kann sich bei geringem Abstande der Kugeln *a b* hier sofort wieder entladen. In diesem Falle findet zwischen beiden Funken im Allgemeinen eine merkliche Zeitdifferenz statt, so dafs im Beleuchtungsmomente die Luftwelle in einigem Abstande um den Schallfunken gesehen wird. Von welchen Verhältnissen im Uebrigen die letzterwähnte Zeitdifferenz abhängig ist, das soll im nächsten Abschnitte, soweit bisherige Versuche darüber Aufschlufs geben, erörtert werden. Desgleichen übergehe ich vorläufig den Umstand, dafs, wenn die Flasche *F* fehlt, schon vor der Funkenentladung bei *ed*, während die elektrische Dichte auf der Kugel *e* allmählich anwächst, zwischen *a* und *b* Funken durch Influenzwirkung möglich sind.

In Bezug auf die Zeitdauer zwischen Schall- und Beleuchtungsfunken bei eingeschalteter Flasche *F* sey hier nur

bemerkt, dafs dieselbe durchaus nicht constant ist, sondern in weiten Gränzen schwankt. Am bequemsten konnten bei den von mir benutzten Apparaten die Wellen übersehen werden, wenn der Schallfunken mitten vor dem Gesichtsfelde überschlug, wenn ferner die Flasche *F*, deren Dimensionen sich weiter unten finden, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt war, und der Abstand der Illuminator-Kugeln $ab =$ 0,3 Millm. betrug. In diesem Falle genügte jeder Schallfunken mehr als vollkommen, um eine Entladung der Flasche *F* in der kleinen Schlagweite *a b* zur Folge zu haben; bei jedem Aufblitzen des Beleuchtungsfunkens wurde fast ausnahmslos ein Wellenphänomen gesehen, dessen Durchmesser jedoch zwischen 0 und 80 Millm. schwankte.

Aussehen des optischen Bildes.

Man sieht die Wellen bei der empfindlichen Einstellung des Analysator-Diaphragma's als deutliche, helle Curven in dem dunklen Gesichtsfelde, bald näher beim Schallfunken, bald mehr von ihm entfernt. Obgleich nun in vorliegendem Falle die mechanische Erregung durchaus nicht intensiv ist, so ist das Phänomen dennoch so leicht sichtbar, dafs man das Gesichtsfeld nicht ganz auf »dunkel« einzustellen braucht, wodurch die Zeichnung deutliche Schattenverhältnisse gewinnt. (Siehe den Abschnitt I über den optischen Apparat.) Man thut sogar wohl daran, das Diaphragma soweit zurück zu schrauben, bis das eigene Licht des Schallfunkens in der allgemeinen Helligkeit des Sehfeldes fast verschwindet.

Bei »lateraler« Kugelstellung hat alsdann die Erscheinung das Aussehen der Fig. 2 und 3 Taf. II. Ist die Funkenbahn gerade, wie in Fig. 2 bei kleiner Schlagweite, so ist das Bild sehr regelmäfsig. Die Funkenbahn *a* ist manchmal in geringem Abstande von einem schattirten Gebilde *b c* wie von einem Cylinder umgeben, meistens jedoch ist dasselbe weiter entfernt von der Funkenbahn ausgespannt und nimmt dann die Gestalt der punktirten Linien *b'c'* oder *b''c''* an. Ist die Schlagweite gröfser, so dafs die Funkenbahn (Fig. 3) zickzackförmig wird, so gleicht das Phänomen bei geringer

Ausbildung, wie die punktirten Linien *bc* andeuten, im Ansehen einen mehrfach geknickten, weiten Cylinder. Bei den meisten Funken jedoch zeigt sich hier das Bild, wie bei *b'c'* oder bei den punktirten Linien *b"c"*. Man erkennt auf den ersten Blick, dafs das optische Bild die Projection einer Umhüllungsfläche ist, deren Punkte von den nächstgelegenen Punkten der Funkenbahn gleichen Abstand haben. Die Gestalt dieser Umhüllungsfläche ist bei gröfserer Ausbildung die eines Späroides, das sich um so mehr der Kugel nähert, je gröfser es ist. Die Seitenansicht, welche unten bei »axialer« Kugelstellung beschrieben werden wird, bestätigt diefs vollkommen. Bei der obigen Schlagweite des Beleuchtungsfunkens und halber Füllung der Quecksilberflasche, welche bei den folgenden Versuchen beibehalten wurde, betrug der kleinere Durchmesser der Sphäroide in den bei weitem meisten Fällen 20 bis 40 Millm.; sowohl die gröfseren, als namentlich die kleineren bis zur schmalen Cylinderform, gehörten zu den Seltenheiten.

Aufser den beschriebenen Sphäroiden bemerkt man an der Funkenbahn selbst noch eine zweite, deutliche Erscheinung. Dieselbe ist durch die Schattenverhältnisse so scharf gezeichnet, dafs sie durch das Licht des Schallfunkens kaum gestört wird. Ihr Ansehen ist verschieden, je nachdem die gleichzeitig beobachtete Luftwelle grofsen oder kleinen Durchmesser hat. Ist die begleitende Wellenoberfläche cylindrisch von nicht mehr als 5 Millm. Durchmesser, so erscheint die Funkenbahn als glattes, hohles Röhrchen, *a* Fig. 2 Taf. II. Bei sphäroidischer Ausbildung der Welle ist dieses Rohr um die Funkenbahn ausgefranzt und zerrissen, wie in Fig. 3; gewöhnlich ist dabei ein Unterschied des positiven und negativen Endes zu erkennen, ein Unterschied, der an der Luftwelle nicht beobachtet wird.

Was die Vertheilung von Licht und Schatten in dem ganzen Bilde betrifft, so ist dieselbe charakteristisch. Denkt man sich von der Stellung des Beobachters aus das Analysator-Diaphragma vorgeschoben in der Richtung des Pfeiles, der durch die Figuren 2 und 3 gezogen ist, so sind die

hellen Partien stets nach der Richtung des Pfeiles gekehrt. Verfolgt man in Fig. 3 Taf. II die Schattirung in der Richtung von b' nach c', so stöfst man bei b' zunächst auf den dunkelsten Saum des Wellenbildes, auf den ein hellerer, unbestimmt begränzter Streifen folgt. Von nun an erscheint das Gesichtsfeld ganz eben und gleichmäfsig, bis man sich c' nähert. Hier begegnet man wieder zunächst einer dunkleren Zone und zuletzt folgt ein ganz heller Saum c'. Es ist nun besonders hervorzuheben, dafs das Gebilde a bei der Funkenbahn *stets die entgegengesetzte Schattirung* zeigt. Die helle Seite ist in Fig. 2 und 3 nach oben gekehrt. Von dem Bilde verschwindet bei der absolut empfindlichen Einstellung Alles bis auf diejenigen Streifen, welche in Fig. 2 und 3 heller als der Mittelton des Gesichtsfeldes sind. Diese werden dabei um so schärfer gesehen.

Aus der Discussion, welche in Abschnitt I (siehe meine vorhergehende Abhandlung) über die Interpretation der Schattenverhältnisse gegeben wurde, ergiebt sich, dafs die schattirten Ränder des Wellensphäroides einer *Luftverdichtung*, dem Bilde a an der Funkenbahn jedoch einer *Luftverdünnung* entspricht. In allgemeinen Zügen ist also die Erscheinung leicht zu verstehen. Bei der Entladung wird eine fortschreitende Verdichtungswelle erregt, während auf der Funkenbahn durch Erhitzung verdünnte Luft zurückbleibt. Der Hergang ist ganz ähnlich, wie bei der Explosion eines leicht zersetzbaren Körpers, z. B. des Jodstickstoffs. Auch hier unterscheidet man, wenn die Explosion unter günstigen Umständen durch den elektrischen Funken eingeleitet wird, eine Erschütterung und die zusammengeballte Wolke der erhitzten Zersetzungsgase am Ausgangspunkte der Erschütterung.

In den »Beobachtungen« bezeichnete ich die eigenthümliche Erscheinung a auf der Funkenbahn mit dem Namen des »*Funkenmantels*«. Diese Benennung soll auch in der Folge beibehalten werden. Seine ganauere Untersuchung folgt in einem besonderen Abschnitte. Am auffälligsten ist der Mantel beim Inductionsfunken, fehlt aber auch dem schwächsten Funken der Elektrisirmaschine nicht. Dafs die

Wellensphäroïde ihrer Natur nach wesentlich von den Funkenmantel verschieden sind, beweist der Umstand, dafs erstere sich genau nach den Gesetzen der Schallfortpflanzung ausbilden, wenn man sie mit einem starren Körper von bestimmter Gestalt in Conflict kommen läfst. Schlägt der Schallfunken zwischen zwei nur wenig entfernten, parallelen Glasplatten über, welche senkrecht zur optischen Axe des Apparates stehen, so erscheinen die Wellenprojectionen in der eingeschlossenen Luftscheibe ohne Formveränderung, während der Funkenmantel gleichsam ein plattgedrücktes Ansehen hat. (Beobachtungen, Seite 46 und 47.)

Reflexion der Wellen.

Bei der in Fig. 2 und 3 Taf. II vorausgesetzten, lateralen Stellung der Entladerkugeln im Gesichtsfelde ist der Umstand störend, dafs aufser dem Schallfunken bei empfindlicher Einstellung auch noch seine Spiegelbilder auf den Flächen der Hauptlinsen durchs Fernrohr gesehen werden. Man beobachtet die Luftwellen daher, falls man sie allein sehen will, am besten bei axialer Stellung der Entladerkugeln, wie sie in Fig. 9 Taf. I vorausgesetzt ist. Auf diese Weise ist dem Beobachter sowohl der Schallfunken, als auch sein Mantel durch die Kugel *d* verdeckt; desgleichen können keine Spiegelbilder gesehen werden. Man gebe den Schallfunken gleichzeitig so geringe Schlagweite, dafs die Bahn nur geradlinig wird. Alsdann sieht man die Projectionen der Wellen als vollendete, zart schattirte Kreise, wie in Fig. 4 Taf. II. Bei der von mir benutzten Elektricitätsquelle sind die Funken so zahlreich, dafs dieselben bei 15 Millm. Schlagweite einen hörbaren Ton liefern. In diesem Falle glaubt man viele Wellen gleichzeitig zu sehen. Jedem Funken entspricht aber nur ein einziger Kreis, wie man bei gemäfsigter Thätigkeit des elektrischen Apparates sofort erkennt. Ferner überzeugt man sich hierbei, dafs eine Täuschung, als ob jeder Beleuchtungsfunken nicht die Welle des *zugehörigen* Schallfunkens, sondern die des nächst voraufgegangenen sichtbar machte, gar nicht vorkommen kann.

In Fig. 4 Taf. II bedeutet pq eine in einiger Entfernung von den Entladerkugeln angebrachte Spiegelglasplatte. An derselben zeigt sich die bekannte Reflexion der Welle sehr schön. Ich mache darauf aufmerksam, dafs der reflectirte Zweig genau in denselben Punkten (p und q) ansetzt, in denen der noch nicht reflectirte Theil der Welle aufhört. Es ist diefs insofern bemerkenswerth, als aus Versuchen mit dem Inductionsfunken leicht auf eine Vorauseilung des reflectirten Zweiges geschlossen werden könnte. Dieser scheint nämlich in Folge einer später zu erwähnenden optischen Täuschung beim Inductionsfunken zuweilen über die primäre Welle überzugreifen.

Sehr gut lassen sich auch die Reflexionsgesetze an gekrümmten Flächen dem Auge sichtbar machen. Stellt man anstatt der ebenen Platte in der Nähe des Schallfunkens ein Stück eines weiten Glascylinders als Concavspiegel auf und zwar so, dafs die Funkenbahn mit der optischen Brennlinie des Cylinderspiegels zusammenfällt, so sind die reflectirten Zweige geradlinig. Rückt der Funken in einige Entfernung aufserhalb der Brennweite, so sieht man bei gröfseren Wellen gleichsam die Reproduction eines reellen, akustischen Funkenbildes an einer gewissen Stelle des Sehfeldes.

Manchmal projicirt sich das Wellensphäroïd nicht als einfacher Kreis, wie in Fig. 4 Taf. II, sondern es erscheinen statt eines Kreises zwei excentrische Kreislinien, wie in Fig. 5. Diefs ist fast durchgehends der Fall, wenn die Schlagweite so grofs ist, dafs die Funkenbahn gekrümmt oder zickzackförmig wird. Die Erklärung ergiebt sich unmittelbar aus nochmaliger Betrachtung von Fig. 3, da diefs die Seitenansicht desselben Falles ist. Stellt man sich in dieser Figur unter den Linien $m'mn'n$ Strahlen des Hauptlinsensystems vor, so bilden dieselben Tangenten an der unregelmäfsigen Wellenoberfläche. Vom Analysator gesehen werden also $m'n'$ und mn je einer kreisförmigen Projection entsprechen. In Fig. 5 sieht man aufserdem bei r die aufsteigende, erhitzte Luft, welche stets störend wird, sobald der Funkenstrom längere Zeit angedauert hat.

Refractions-Versuche.

Wird in der Nähe des Schallfunkens eine Flamme oder ein Rohr angebracht, aus dem ein leichtes Gas senkrecht aufsteigt, so sieht man in beiden Fällen eine deutlich schattirte, glatte Säule vor dem Gesichtsfelde, wenn die Luft des Beobachtungslocales recht ruhig geworden ist. Beginnt nun in der Nähe die Schallerregung durch den Funkenstrom, so sieht man die mit jener Säule zusammentreffenden Zweige der Späroïde in der Gassäule gebrochen. Dieser Versuch, den ich schon früher beschrieb, mifslingt jedoch leicht, weil die Schallerregung sehr bald eine Disturbation der Gassäule veranlafst. Es lassen sich die Refractionsgesetze auf folgende sehr einfache und instructive Weise für das Auge darstellen. Man stelle sich ein Gefäfs mit parallelen Seitenwänden von der in Fig. 10 Taf. I gegebenen Form her. Zwei ausgesuchte, schlierenfreie Plangläser *v* und *w* sind in dem Metallrahmen *B* so eingekittet, dafs das Ganze einen oben offenen Kasten bildet. Die oberen Ränder der Glasplatten und des Metallrahmens werden später zusammen abgeschliffen, bis sie möglichst genau in einer Ebene liegen. Die fehlende, obere Wand läfst sich alsdann sehr leicht luftdicht durch ein dünnes Collodium-Häutchen überspannen, welches als elastische Membran die Fortpflanzung des Schalles aus Luft in verschiedene Gase vermitteln soll. Zur Füllung des Kastens mit diesen letzteren dienen zwei Ansatzrohre *r* und *s*, von denen das eine durch einen Gummischlauch mit einem Gasometer communicirt; das andere gestattet der verdrängten Luft freien Abzug durch eine ausgezogene Spitze. Das ganze Gefäfs wird unter dem Entlader für die Schallfunken so aufgestellt, dafs sich die Funkenstrecke *ed* Fig. 10 Taf. I in einiger Entfernung etwa über der Mitte der elastischen Membran befindet. Sorgt man dafür, dafs das beleuchtende Strahlenbündel möglichst rechtwinklig durch die Glaswände *vw* hindurchgeht, so sieht man in dem aufblitzenden Momentanbilde jedes Wellensphäroïd an der Trennungsfläche in zwei Zweige gespalten, einen reflectirten und einen ge-

brochenen. Die Gestalt des letzteren ist von dem gasförmigen Inhalte des Gefäfses *B* abhängig.

Das Collodium-Häutchen mufs äufserst dünn seyn, wenn der gebrochene Zweig der Wellenoberfläche nicht gegen den reflectirten an Deutlichkeit zurücktreten soll. Folgendes ist das Verfahren, welches ich befolge, um in wenigen Minuten die dünnsten Häutchen über *vw* auszuspannen, wie sie auf künstlichem Wege vielleicht erzielt werden können. Gutes Collodium wird auf mindestens das 10fache mit Aether verdünnt, die Lösung reichlich und gleichmäfsig auf eine reine Spiegelglastafel gegossen und darauf der Ueberschufs sofort wieder zum Abfliefsen gebracht. Nachdem das Zurückbleibende zu einem unsichtbaren Ueberzuge eingetrocknet ist, vollführt man auf der Platte in der Nähe des Randes einen Strich mit einem scharfen Messer und läfst aus einer Spritzflasche destillirtes Wasser auf diesen Strich am Umfange der Platte fliefsen, während dieselbe horizontal liegt. Das Wasser zieht sich unter die kaum getrocknete Haut, welche nun prächtig schillernd auf dem Wasser schwimmt. Alsdann wird der ebene, obere Rand des Kastens *B* leicht angefettet und umgekehrt auf die trockene Mitte des schwimmenden Häutchens aufgedrückt. Durch reichlichen Wasserzufluſs von den Seiten her gelingt es leicht, das an dem fetten Rande anklebende Häutchen unbeschädigt abzuheben. Man erhält auf diese Weise Häutchen, welche vermöge ihrer geringen Dicke die brillantesten Interferenzfarben erster Ordnung zeigen; bei einiger Vorsicht ist die Färbung sogar ziemlich gleichförmig auf der ganzen Membran. Diese Häutchen sind so zart, dafs sie schon bei einem unvorsichtigen Hauch oder zu rascher Bewegung des Gefäfses reifsen. Etwa anhaftende Wassertropfen lasse man durch freiwillige Verdunstung verschwinden, da keine Entfernung durch mechanische Mittel ohne Zerstörung des fragilen Gebildes möglich ist. Desgleichen mufs bei der Füllung des Kastens *B* mit irgend einem Gase sehr vorsichtig verfahren werden, damit nicht durch Druckdifferenzen eine Zersprengung stattfinde.

Die Versuche gelingen mit überraschender Vollkommenheit. Fig. 6 und 7 Taf. II zeigen zwei entgegengesetzte Fälle, ersteren bei Anwendung von Kohlensäure, letzteren bei Wasserstoffgas. pq ist die trennende Membran, oberhalb welcher die Wellenerregung in Luft stattfindet. Beim Wasserstoffgas Fig. 7 ist auch die Einwirkung der Totalreflexion auffällig. Der reflectirte Zweig erscheint häufig an den beiden Enden (bei p und q) viel stärker schattirt, als in der Mitte bei t, weshalb es namentlich bei den gröfseren Sphäroïden den Anschein hat, als ob das Mittelstück ganz fehle[1]). An den Seiten ist nämlich der Einfallswinkel der Impulse so grofs, dafs Totalreflexion eintreten kann. Der gebrochene Zweig x ist daher auch selten bis zu seinen Enden deutlich zu verfolgen. Er erscheint breiter und verwaschener, als die Welle in der Luft, wegen der vergröfserten Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Ueberhaupt gehört die Refraction in Wasserstoffgas schon zu den schwierigsten Objecten, und kann daher recht wohl zur Prüfung eines guten optischen Apparates dienen. Das gewöhnliche Steinkohlen-Leuchtgas läfst ebenfalls aus der Gestalt des gebro-

1) Dieses scheinbare Fehlen des Mittelstückes der Curven läfst auch noch eine andere Annahme zu, nämlich die Annahme, dafs an dieser Stelle eine Umkehr in der Schattirung eintritt, welche optisch einen ähnlichen Erfolg haben kann. Mit Rücksicht auf den von der Theorie geforderten Unterschied zwischen der Reflexion an der Gränze dichterer und weniger dichter Medien liefse sich in der That etwas Derartiges erwarten. Ich habe in dieser Richtung jedoch vorläufig die Versuche nicht weiter verfolgen können, da, um bei momentanen Gesichtseindrücken über Schattenverhältnisse urtheilen zu können, diese sehr stark hervortreten müssen, was bei den an Gasen reflectirten Zweigen um so weniger der Fall war, als die ursprüngliche Lufterregung schon an und für sich eine wenig intensive war. Um die Versuche mit Funken der leydener Flasche zu wiederholen, müssen stärkere Häutchen von gerade passender Dicke ausprobirt werden. Dafs die obigen Häutchen nur für die schwachen Funken der Elektrisirmaschine taugen, bei Flaschenfunken aber reifsen, versteht sich von selbst. Da die vorliegenden Mittheilungen mehr den Zweck haben, den Zusammenhang der optischen Erscheinungen am Funken zunächst ins Klare zu bringen, so will ich auf den eben berührten Gegenstand bei späteren Beobachtungen eingehen.

chenen Zweiges auf eine gröfsere Geschwindigkeit der Stof fortpflanzung, verglichen mit Luft, schliefsen, obgleich ft reines ölbildendes Gas das Gegentheil zu erwarten ist. (Du long.) Bei allen diesen Versuchen ist es vortheilhaft, di wirksame Kante des Analysator-Diaphragmas parallel zu brechenden Membran zu stellen.

Zustandekommen des optischen Bildes.

Aus den Fig. 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Taf. II ist ersichtlich dafs der Anblick der Sphäroïde ungefähr der eines schat tirten Wulstes ist, welcher einen scheinbar ebenen The des Gesichtsfeldes in gewissem Abstande von der Funken bahn umspannt. Dafs die Schattirung des äufsersten Ran des auf eine Verdichtungszone hinweist, wurde bereits obe hervorgehoben. Dafs ferner die Dichtigkeit nach der Fun kenbahn hin zunächst wieder abnimmt, ist ebenfalls an dem Bilde zu erkennen. Man würde jedoch sehr irren wenn man die Gränzen der bewegten Luftmasse mit jene des optischen Bildes verwechseln wollte. Das Bild bezeich net ohne Zweifel den geometrischen Ort derjenigen Punkte in denen der rascheste Uebergang der Dichtigkeit aus einem Werthe in den anderen stattfindet. Es sind diefs diejenigen Punkte, welche gleichzeitig den ersten Impuls in kürzester Entfernung von der Funkenstrecke empfangen. Minder schroffe Uebergänge oder Schwankungen der Dichte können recht gut im Verlaufe der ganzen Bewegungserscheinung vorkommen, ohne optisch auffällig zu werden. Dafs aber das optische Bild von einer Wellenerscheinung herrühren kann nach dem Voraufgeschickten nicht bezweifelt werden. Ebenso wenig glaube ich bezweifeln zu dürfen, dafs die selbe Luftwelle bei den mit den elektrischen Funken ver knüpften Schallempfindungen betheiligt ist. Eine Aenderung des optischen Bildes konnte auch dann nicht bemerkt werden als die Intensität des Schallfunkens sehr gesteigert wurde Verbindet man in Fig. 9 Taf. I die Leitung *Qp* bei mit der inneren Belegung einer zweiten Flasche *F'* (siehe die punctirten Linien), die äufsere Belegung derselben aber

mit E, so wird sich durch die Thätigkeit von Q zunächst F laden, dann wird eine Entladung über ed stattfinden, welche eine sofortige Ladung von F und eine zweite Entladung über ab zur Folge hat. Man sieht bei dieser Combination die Sphäroïde weit unsicherer und seltener auftreten, als vorher; sie sind sehr stark schattirt, aber ganz übereinstimmend mit den obigen Figuren, obgleich in diesem Falle die Verdichtungsstöfse so stark sind, dafs leichte Körperchen in der Nähe des Schallfunkens fortgeschleudert werden.

Ein Interferenzversuch mag hier erwähnt werden. Ich entfernte aus der Anordnung Fig. 9 Taf. I den Entlader $pedq$ und schaltete statt dessen eine Leitung solcher Beschaffenheit ein, dafs der Schallfunken zwei Unterbrechungsstellen zu durchschlagen hatte. Beide waren so angebracht, dafs sie vom Analysator gesehen an entgegengesetzten Seiten aufserhalb des Sehfeldes fielen. Die Leitungsdrähte waren so gekrümmt, dafs das Gesichtsfeld ganz frei war. In diesem Falle entstehen zwei Wellen von fast genau gleicher Ausbildung, welche sich im Gesichtsfelde begegnen. Bei einiger Geduld sieht man nun bei dem wandelbaren Durchmesser alle möglichen Stadien des Ineinandergreifens beider Sphäroïde. Die Kreuzungspunkte der Verdichtungszonen erscheinen durch Interferenz sehr stark markirt, nirgends bemerkt man jedoch eine Unterbrechung oder Schwächung der beiden Ringe, ein Beweis, dafs das Bild einem raschen Wechsel der Dichte, der durch die gekrümmte Gestalt der Wellenoberfläche sichtbar wird, entspricht. Wenn die beiden Verdichtungszonen sich gerade gegenseitig durchschritten haben, so hat vielmehr die Erscheinung das Ansehen von Fig. 8 Taf. II.

Die später zu erörternde allmähliche Veränderung, welche der Funkenmantel gleich nach der Entladung zeigt, spricht für einen sehr raschen Verdichtungsimpuls. Alle dahin schlagenden Erscheinungen lassen sich durch die Annahme genügend erklären, dafs der vom elektrischen Funken getroffene Luftfaden, während er auseinander gesprengt wird,

sich gleichzeitig so stark durch die Entladung erhitzt, dafs die Lufttheilchen eben durch die Erhitzung längere Zeit in einer Dilatation verharren, ohne die Tendenz, in ihre alte Lage eben so schnell zurückzukehren. Aufserdem findet auf der Funkenbahn nach der Entladung noch eine zweite Bewegung statt, welche mit der Luftwelle nichts zu thun hat. Die Erhitzung wirkt also gewissermafsen wie ein Widerstand, welcher dem Impulse folgt und die Theilchen in der rückgängigen Bewegung verzögert. Die betreffenden Beobachtungen am Funkenmantel sollen später nachgetragen werden.

Ich weifs den Vorgang, der die optischen Erscheinungen am Funkenmantel begleitet, nicht besser als durch ein Bild zu charakterisiren. Die Luft verhält sich gewissermafsen wie eine Spiralfeder, deren Schwere aufser Betracht gelassen werden kann. Denkt man sich eine solche Feder nach einer Seite begränzt, nach der anderen aber ins Unendliche fortlaufend, so wird eine elektrische Entladung etwa mit dem Falle vergleichbar seyn, dafs das Ende der Spirale plötzlich in der Richtung derselben eine Verschiebung erfährt, welche erst ganz allmählich mit der voraufgegangenen Lage vertauscht wird. Obgleich dieses Bild selbstredend nur annähernde Geltung haben kann, so dürfte doch aus der Betrachtung der optischen Erscheinung unzweideutig hervorgehen, dafs die Luftwelle des elektrischen Funkens *nicht aus dem heftigen Zusammenfahren der durch den Funken auseinandergeschleuderten Luft entsteht*, wie es leicht angenommen werden könnte, dafs vielmehr ein sehr kurzer Verdichtungsimpuls dasjenige hervorruft, was das Ohr bei der elektrischen Entlandung empfindet. Die Kürze und Intensität dieses Impulses sind das, was das Phänomen so deutlich sichtbar macht.

Abhängigkeit des Wellenbildes von der Art der Entladung.

Die Projectionen der Sphäroïde bilden im Sehfelde Ringe, welche nach aufsen hin merkwürdig scharf begränzt sind; nach innen verläuft die Schattirung viel undeutlicher, wie

aus allen Figuren zu ersehen ist. Man könnte nun einen Zusammenhang zwischen der Breite des schattirten Ringes und der Dauer des durch den Funken in der Luft bewirkten Verdichtungs-Impulses vermuthen. Nach dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dafs schon aus optischen Gründen nicht unmittelbare Schlüsse aus dem Bilde gezogen werden dürfen. Es wirken nämlich bei dessen Ausbildung mehrere Factoren zusammen. Setzt man z. B. voraus, dafs sich jedes Sphäroïd optisch wie eine Hohlkugel verhalte, deren Wandung eine gewisse Dicke und einen gröfseren Brechungsindex als Luft besitzt, so lehrt eine einfache, mathematische Betrachtung des Strahlenganges, dafs unter allen Umständen der kreisförmige, schattirte Ring, welcher sich in Schlierenapparate projicirt, nach innen breiter erscheinen mufs, als die Wanddicke der Hohlkugel. Ferner darf die Dauer des Beleuchtungsfunkens nicht ganz aufser Acht gelassen werden, da sich während derselben die Welle immerhin um eine gewisse Strecke im Sehfelde fortpflanzt. Diefs zeigt sich auch deutlich, wenn man die Schlagweite $a\,b$ und die Capacität der Flasche F Fig. 9 Taf. I sehr vergröfsert, wodurch die Entladung daselbst eine merkliche Dauer erhält. Es erscheinen alsdann allerdings nur sehr selten vereinzelte Wellen. Dieselbe sehen in der That an der äufseren Gränze verwaschener aus, etwa wie in Fig. 5 Taf. II. Auf die Veränderung des optischen Bildes durch eingeschaltete Widerstände werde ich später noch zurückkommen. — Endlich ist aus rein mechanischen Gründen eine allmähliche Verflachung der Welle, wenn der Ausdruck zulässig ist, nicht allein wegen des Fortschreitens auf immer ausgedehntere Luftsphären, sondern auch wegen der auf den ersten Impuls folgenden seitlichen Stofscomponenten vorauszusetzen. Daher nimmt das Wellenbild bei gröfserem Abstande vom Funken an Deutlichkeit mehr und mehr ab. Eine Messung mit Hülfe einer im Gesichtsfelde neben dem Schallfunken aufgestellten Skale ist aber selbst schätzungsweise fast illusorisch, weil die Ringe, wie schon erwähnt, nach innen

stets so undeutlich begränzt sind. Einige Punkte sind jedoch bei der Beobachtung ohne Weiteres auffällig.

1) Zunächst erscheinen die Ringe breiter bei gesteigerter Intensität der Schallfunken. Dieſs mag einerseits seinen Grund in dem immerhin begränzten optischen Vermögen des Apparates haben, so daſs bei gröſseren Dichtigkeitsunterschieden im Sehfelde mehr und mehr Punkte in den Bereich der wahrnehmbaren Schattirung gezogen werden; andererseits mag auch in manchen Fällen und bis zu gewissem Grade die gesteigerte Entladungsdauer bei der Verbreiterung des Bildes mitbetheiligt seyn. Vergleicht man das Phänomen bei gleicher Gröſse, je nachdem es mit grofser, eingeschalteter Funkenflasche *F* oder mit dem bloſsen Funken vom Conductor der Influenzmaschine bei 15 Millm. Schlagweite, oder mit demselben Funken bei 6 Millm. Schlagweite erzeugt wird, so gewahrt man eine successive Abnahme der Ringbreite. Sie wurde beziehungsweise zu 7, zu 4 und 2 Mm. geschätzt.

2) Das Phänomen entsteht ausschlieſslich durch diejenigen Entladungsarten, welche das bloſse Auge als eine fadenförmige Funkenentladung erkennt, selbst wenn der hörbare Schall sehr schwach ist. Zu dieser Entladungsart sind auch die Funken zu rechnen, welche bei grofser Schlagweite stark verästelt und mit mattem Licht bei *ed* Fig. 9 Taf. I überspringen und sich im Ansehen schon entschieden zur eigentlichen Büschelentladung neigen. Die Ringe sind hier sehr dünn und unregelmäſsig.

Am besten erkennt man die Zusammengehörigkeit des Wellenphänomens mit dem Fadenfunken in einem Falle, bei welchem zwei Entladungsarten unmittelbar auf einander folgen, beim Funken des Inductionsapparates. Wird ein solcher bei *Q* Fig. 9 Taf. I in der oben erwähnten Weise zur Wirksamkeit gebracht, so sind bekanntlich die Funken bei *ed* dem Ansehen nach von denen der Elektrisirmaschine sehr verschieden. Ein hellerer Faden erscheint von einer matt glimmenden Hülle umgeben, und es ist bekannt, daſs der Fadenfunken der 2. Entladungsart vorausgeht. Je nach-

dem nun die Schlagweite variirt, ist die eine oder die andere Entladungsart ausgebildeter. Bei grofser Schlagweite verschwindet die Hülle zum grofsen Theil; die Wellen erscheinen alsdann so stark, als beim Funken vom Conductor der Elektrisirmaschine. Umgekehrt verwandelt sich der Inductionsfunken bei kleiner Schlagweite (1 bis 3 Millm.) und spitzen Elektroden in ein breites Lichtwölkchen, in dem das Auge kaum noch einen centralen, helleren Faden unterscheidet, während das Ohr ebenso undeutlich den Schall vernimmt. Der Schlierenapparat constatirt jedoch noch immer das Vorhandenseyn der äufserst zarten Reifen von unschätzbar kleiner Breite, selbst wenn dieselben an Gröfse das ganze Sehfeld umspannen. In einem solchen Falle dauerte die Gesammtentladung des Oeffnungsstromes, wie eine Messung mit dem rotirenden Spiegel lehrte, etwa 0,0083 Secunden. Der Inductionsfunken erschien im Spiegel als breites Band, welches mit einer unmefsbar schmalen, hellen Linie dem Bilde des fadenförmigen Funkens anfing. An dieses schlofs sich ein langer, leicht mefsbarer, matter Schweif, welcher durch die lichtblaue Färbung der negativen Seite bewies, dafs er der Glimmlicht-Entladung angehörte. Hier war also der Fadenfunken im Verhältnifs zu der darauf folgenden Entladungsart unmefsbar kurz von Dauer. (Die Dauer müfste aus dem Bilde der Welle im Schlierenapparat zu schliefsen ebenfalls ungeheuer klein seyn.) Jedenfalls aber erkennt man aus der Uebereinstimmung des Spiegelversuchs mit dem Wellenbilde, dafs *nur die Entladungsart des fadenförmigen Funkens* mit dem Wellenphänomen etwas zu thun hat.

Es ist schliefslich selbstredend, dafs man die Wellen auch in gröfserer Ausbildung, wenn auch nur stückweise, beobachten kann, falls man den Schallfunken in einiger Entfernung aufserhalb des Gesichtsfeldes wirken läfst und die bewufste Zeitdifferenz zwischen Wellenerregung und Beleuchtung passend zu reguliren sucht.

IV. Bemerkung über die Zeitdifferenz zwischen den Funkenentladungen in zwei Luftstrecken, welche in ein und derselben Leitung hinter einander angebracht sind.

So wenig nach dem Vorhergehenden aus dem optischen Bilde der Wellensphäroïde auf die Zeitdauer des Luft-Impulses mit Zuverlässigkeit geschlossen werden kann, so sicher ist es, dafs der Durchmesser der beobachteten Luftwelle (besser gesagt der Abstand der Welle vom Schallfunken) ein Maafsstab für die Zeitdifferenz zwischen den beiden betheiligten Funkenentladungen ist.

Man stelle sich vor, dafs in Fig. 2 Taf. II ein Glasstreifen mit einer Theilung in geringer Entfernung vor oder hinten den Schallfunken so aufgestellt sey, dafs die Skale der Richtung hk, also senkrecht zur geradlinigen Funkenbahn im Fernrohr gesehen werde, so wird man an der Skale den senkrechten Abstand ba, $b'a$ oder $b''a$ ermitteln können. Es ist dieſs zwar insofern nicht leicht, als der Durchmesser der Sphäroïde von Funken zu Funken wechselt, so dafs das Auge beim jedesmaligen Aufblitzen des optischen Bildes nicht vorher weifs, an welcher Stelle des Sehfeldes sich die Welle befinden wird. Allein man findet bald nach den ersten Entladungen, dafs bei gegebenen, ungeänderten Verhältnissen (Schlagweite, Flaschengröfse etc.) der Durchmesser bei weitem der meisten Wellensphäroïde in ziemlich engen Gränzen schwankt. Weifs man somit ein für alle Male, auf welchen Punkt der Theilung der Funken a trifft, so hat das Auge sich nur in einer gewissen Gegend der Skala zu orientiren, um bei den meisten Sphäroïden den Theilstrich zu bemerken, bei dem die Wellenoberfläche einschneidet. Der äufsere Rand des optischen Bildes ist, wie schon bemerkt, so merkwürdig scharf, dafs man manchmal kaum über einen Theilstrich in Zweifel seyn kann. Setzt man die Geschwindigkeit der Stofsfortpflanzung in Luft = 333 Mtrs. voraus, so erhält man also die Zeitdifferenz zwischen dem Eintritt eines jeden Schallfunkens und dem Beleuchtungsfunken, indem man den senkrechten Abstand der

Wellenoberfläche vom Schallfunken, ausgedrückt in Millm., multiplicirt mit der Zahl 0,000003.

Legen wir nun bei unserer Betrachtung nochmals die durch Fig. 9 Taf. I gegebene Anordnung der leitenden Verbindung zu Grunde, so erkennt man schon bei einigen rohen Vorversuchen, dafs zwischen der mittleren Gröfse der Wellensphäroïde und der Flasche F einerseits und der Schlagweite bei ab andererseits ganz unverkennbar eine Beziehung stattfindet, wenn man einen der beiden Factoren willkührlich ändert. Es tritt diese Beziehung bei der vorliegenden, höchst einfachen Combination viel auffälliger zu Tage, als bei dem viel complicirteren Falle, mit dem ich es bei meinen älteren Beobachtungen unter Anwendungen des Inductionsapparates zu thun hatte. Es mufste mich daher freuen, die Beziehungen, welche ich am genannten Orte Seite 33 bis 45 bereits andeutete, im Allgemeinen vollkommen bestätigt zu finden. Beginnen wir mit dem einfachsten Falle:

1) Es sey in Fig. 9 sowohl die Flasche F als auch die zugehörige Leitung entfernt, desgleichen durch Lösung der Verbindung cc' die Flasche F gänzlich ausgeschaltet, so wird eine einfache Funkenentladung vom Conductor über ed und ab stattfinden. Die Schlagweite ed sey constant = 15 Millm. vorausgesetzt, die Funkenstrecke bei ab sey dagegen sehr klein. Läfst man nun Q sehr langsam wirken, so wird man, bevor noch bei ed ein Funken übergeht, zwischen ab einen oder mehrere schwache Fünkchen bemerken, welche offenbar die in der isolirten Leitung qcb abgestofsene Influenz-Elektricität der zweiten Art ableiten. Ist endlich auf e die Dichte hinreichend grofs, so dafs eine Entladung zwischen ed stattfindet, so bemerkt das Auge auch zwischen ab einen starken Funken, der die voraufgehenden an Helligkeit weit übertrifft, da er ja die Ladung des ganzen Conductors der Maschine abführt. Es ist nun zunächst leicht durch die Beobachtung zu constatiren, dafs, wenn man im Analysator an dem Funken ed irgend ein Phänomen sieht, diefs stets durch die Beleuchtung des letzten

Hauptfunkens bei *a b* und nicht durch die voraufgegangenen Influenzfunken entsteht. Man erkennt diefs leicht bei hinreichend langsamem Gange der Maschine.

Man erkennt ferner, und diefs ist besonders hervorzuheben, dafs das Erscheinen von Wellen am Schallfunken nur abhängig ist von der Form der Elektroden bei *a b*. Es ist nur dann nämlich am Schallfunken etwas zu bemerken, wenn die Elektroden des Illuminators so beschaffen sind, dafs hier eine Anordnung der Elektricität nach Art der Flaschenentladung möglich ist. Diese Thatsache, so wenig sie theoretisch mit Bestimmtheit vorgezeichnet war, läfst sich auch durch Anwendung des Inductionsfunkens unzweifelhaft constatiren. Wurden bei *a b* anstatt der Kugeln sehr schlanke Spitzen oder dünne Drähte auf dem Funkenmikrometer befestigt, so war bei 0,1 bis 2,0 Millm. Abstand derselben an dem Schallfunken gar nichts zu bemerken. Da man aber das optische Phänomen schon in den allerersten Stadien seiner Ausbildung sehr gut erkennt, selbst wenn dasselbe auch den Funken gewissermaafsen wie ein glatter Cylinder von nur 1 Millm. Durchmesser umgiebt, so folgt, dafs in diesem Falle die Zeitdifferenz zwischen Schall- und Beleuchtungsfunken noch nicht 0,0000015 Secunden betrug. Bei den gewöhnlichen Kugeln des Funkenmikrometers (von 15 Mllm. Durchmesser) zeigten sich nur zuweilen cylindrische Wellen von 3 bis 5 Mllm. Durchmesser. Wurden aber als Entladerkugeln bei *a b* solche von 30 Mllm. Durchmesser mit 1 Mllm. Schlagweite gewählt, so zeigten sich schon regelmäfsig Wellen, allerdings meistens von nur wenigen Millimetern Durchmesser. Einige seltene erreichten jedoch eine Ausbildung bis zu 10 und 12 Mllm. In gleichem Sinne spricht der folgende Versuch. Benutzte man als Elektroden bei *a b* 0,8 Mllm. dicke Drähte, deren stumpfe Enden sich unter Oel auf 0,6 Mllm. gegenüberstanden, so sah man sehr regelmäfsig kleine Wellen von 2 bis 6, zuweilen 10 Mllm. Durchmesser. Hier ermöglichte ohne Zweifel die isolirende Beschaffenheit des Oeles vor der Entladung eine Anhäufung an den gegenüberstehenden Drahten-

den, wie sie in Luft nur bei gröfserer Ausdehnung der gegenüberstehenden Elektrodenflächen möglich ist.

2) Sehr deutlich spricht sich der Einfluſs der vorherigen Ansammlung auf einer gröfseren Oberfläche dann aus, wenn man durch Verbindung von c mit c' die Flasche F einschaltet. Hierbei ist man gleichzeitig im Stande, den Einfluſs der Schlagweite ab bei constantem Condensator zu verfolgen. Von mehreren Versuchsreihen, welche in dieser Richtung unternommen wurden, theile ich im Folgenden nur eine mit, da aus ihr der Zusammenhang deutlich genug hervorgehen dürfte. Die Quecksilberflasche F, welche einen Condensator von veränderlicher Oberfläche darstellt, konnte zur Verstärkung ihrer Wirkung mit mehreren ähnlichen Flaschen zu einer kleinen Batterie vereinigt werden. Ich wählte zu diesem Zwecke mehrere Reagensgläser, deren jedes

einen äuſseren Durchmesser = 15 Mllm.,
eine totale Höhe = 160 Mllm.
und eine Dicke der Wand = 0,4 Mllm.

besaſs. In der folgenden Tabelle ist als Einheit für die bindende Oberfläche ein solches Reagensglas verstanden, wenn es innen und auſsen bis zu $\frac{1}{4}$ der Höhe mit Quecksilber umgeben war. Eine halbe Füllung bedeutet also 2 Einheiten etc. Der Condensator erhält auch hier durch Influenz schon eine sehr schwache Ladung, bevor noch der Schallfunken überspringt. Aber diese Ladung ist bei allen Versuchen so gering, daſs vor dem eigentlichen Beleuchtungsfunken im Illuminator keine Entladung stattfindet.

Im Illuminator wurden Entladungskugeln von 15 Mllm. Durchmesser benutzt, die Schlagweite daselbst wurde successive verändert. Der Schallfunken schlug zwischen Kugeln von 12 Mllm. Durchmesser über und hatte 15 Mllm. Schlagweite. Um die Spiegelbilder in den Hauptlinsen zu vermeiden, waren die Entladerkugeln ed, Fig. 9, axial gestellt und die Skale dicht bei d aufgepflanzt, so daſs sie von A aus gesehen mitten durch die aufeinander fallenden Projektionen der Kugeln ging. Unsichtbar blieben also einerseits

die Wellen, welche kleiner als 12 Mllm., andererseits diejenigen, deren Durchmesser gröfser als das Sehfeld (in diesem Falle = 95 Millm.) waren. Man kann sich aber hier über den Verbleib der Welle in keinem Falle täuschen, da man einerseits durch die Reihenfolge der Erscheinungen geführt wird, andererseits aber der in vorigem Abschnitte bereits erwähnte Funkenmantel als Controle dienen kann. Dieser nämlich zeigt nach der Entladung ebenfalls eine successive Form- und Gröfsen-Veränderung, welche noch besprochen werden soll. Bemerkt man also *keine* Wellen, so hat man nur die Kugeln *de* so zu stellen, dafs man den Mantel des Funkens sehen kann, um jeden Zweifel zu lösen. Dafs bei der auffallenden Inconstanz des Durchmessers nur approximative Mittelwerthe erlangt werden konnten, versteht sich von selbst. Es wurden daher bei jedem Versuch mindestens 50 Entladungen des Illuminators abgewartet um daraus ein Mittel zu ziehen. Wenn bei einem solchen Versuch die mittlere Ausbildung der Wellen schon der Gränze nahe kommt, welche durch die Gröfse des Sehfeldes bedingt ist, so bleibt schon ein Theil der Sphäroïde unsichtbar. Daher ist in der Tabelle an folgender Bezeichnung festgehalten »Sehr häufig« drückt aus, dafs bei 50 Beleuchtungsfunken mindestens 45 Wellen gesehen werden, »häufig«, dafs cc. 35 bis 45, »Viele«, dafs 25 bis 35, »Wenige« 10 bis 25 und »Spärlich«, dafs weniger als 10 Sphäroïde auf 50 Beleuchtungsfunken kamen.

D bedeutet den Durchmesser der meisten Sphäroïde eines jeden Versuchs in Mllm., und *s* die daraus berechnete mittlere Zeitdifferenz zwischen Schall- und Beleuchtungsfunken in Secunden ausgedrückt. Wegen der abnormen Beschaffenheit des vom Funken ausgeübten Stofses bieten die Zahlen, wenn auch vielleicht keinen absoluten, so doch einen relativen Anhaltspunkt.

Schlagweite des Beleuchtungsfunken.	Oberfläche des Condensators				
	1	2	4	8	12
0,1 Mlim.	$D < 12$ $x < 0{,}000018$	$D > 12$ $x > 0{,}000018$	Sehr häufig $D = 15$ bis 30 $x = 0{,}000033$	Viele $D = 50$ bis 80 $x = 0{,}000099$	Wenige $D > 90$ $x > 0{,}000135$
0,2	$D < 12$ $x < 0{,}000018$	Sehr häufig $D = 12$ bis 15 $x = 0{,}000020$	Viele $D = 50$ bis 80 $x = 0{,}000099$	Wenige $D > 90$ $x > 0{,}000135$	Spärlich
0,3	Sehr häufig $D = 12$ bis 15 $x = 0{,}000020$	Häufig $D = 20$ bis 50 $x = 0{,}000054$	Wenige $D > 90$ $x > 0{,}000135$	Spärlich	Spärlich
0,5	Sehr häufig $D = 20$ bis 30 $x = 0{,}000039$	Viele $D = 50$ bis 80 $x = 0{,}000099$	Spärlich	Spärlich	Fast keine
1,0	Häufig $D = 30$ bis 60 $x = 0{,}000069$	Wenige $D > 90$ $x > 0{,}000135$	Spärlich	Fast keine	Fast keine
1,5	Viele $D = 60$ bis 90 $x = 0{,}000114$	Spärlich	Fast keine	Fast keine	Keine
3,0	Spärlich $D > 90$ $x > 0{,}000135$	Fast keine	Fast keine	Keine	Keine

Obgleich ich für diese Zahlen keinen gröfseren Werth beanspruche, als es für Schätzungsresultate zulässig ist, und somit nicht daran gedacht werden kann, aus der Tabelle ein Gesetz herzuleiten, so ist dennoch die Zunahme der mittleren Zeitdifferenz zwischen Schall- und Beleuchtungsfunken mit steigender Schlagweite des Letzteren und mit wachsender Oberfläche des Condensators deutlich zu bemerken. Folgende Bemerkungen seyen noch zum Verständnifs hinzugefügt. Zunächst finden bei jeder Schlagweite und jeder Oberfläche, wenn auch selten, Ausnahmefälle statt. So wird man z. B. bei allen Versuchen, bei denen in der Tabelle »keine Wellen« vermerkt sind, finden, dafs sich dennoch gelegentlich eine solche ins Sehfeld verirrt, wenn man nur Zeit und Geduld opfert, um den Versuch recht lange fortzusetzen. Desgleichen kommen bei mittleren Wellendurchmessern von 25 auch vereinzelte Fälle von 70 bis 80 Mm. vor. Auch wird man bei den ersten Abtheilungen der ersten drei Vertikal-Columnen, hin und wieder, wenn auch sehr selten, einer Entladung begegnen, welche weder Welle noch Funkenmantel besitzt, wie man bei lateraler Kugelstellung erkennt. In diesen letzten Ausnahmefällen ist also die Zeitdifferenz sicherlich kleiner als 0,0000015 Sec.

Ferner mufs ich ausdrücklich hervorheben, dafs, wenn man den Condensator, oder die Schlagweite im Illuminator ganz allmählich verändert, nie eine sprungweise oder periodische, sondern eine stetige Zunahme der mittleren Wellengröfse beobachtet wird. Desgleichen zeigen die bei einem Einzelversuch um ihre Mittelgröfse schwankenden Wellen nie eine Regelmäfsigkeit oder Periodicität. Es ist dies insofern bemerkenswerth, als man mit Rücksicht auf die constante Schlagweite des Schallfunkens etwas derartiges vermuthen könnte.

Bleibt dessen Schlagweite nämlich ungeändert, so ist selbstredend, dafs, obwohl bei kleinem Condensator ein jeder Schallfunken eine Entladung im Illuminator zur Folge haben kann, dies nicht mehr der Fall seyn wird bei vergrö-

facerten Condensator. Es bedarf alsdann mehrerer Funken vom Conductor der Maschine, um den Condensator soweit zu laden, bis ein Beleuchtungsfunken überspringt. Dieser correspondirt in Bezug auf die optische Wirkung mit dem letzten der Ladungsfunken, während die voraufgehenden bei der in Fig. 9 vorausgesetzten Anordnung vom Analysator aus gar nicht gesehen werden. Eine kleine Zahlenreihe genügt, um die thatsächlichen Verhältnisse zu erläutern. Es wurde bei einer bestimmten Oberfläche des Condensators und bei einer constanten Schlagweite des Schallfunkens (Ladungsfunkens) von 15 Mm. der Abstand der Entladerkugeln im Illuminator successive vergrößert. Sehr bald erreicht man die Gränze, bei deren Ueberschreitung nicht mehr jeder Schallfunken eine Entladung des Condensators bewirkt. Diese Gränze betrug z. B. bei der Oberfläche 2 des Condensators 0,55 Mm. Von da ab bemerkt man bald je 2 Ladungsfunken auf einen Illuminatorfunken, bis auch diese bei mehr als 0,95 Mm. Abstand nicht mehr genügen usw. In folgender Tabelle finden sich für die Oberflächen 1, 2, 4 die betreffenden Schlagweiten am Illuminator, für welche gerade je 1, 2, 3 oder 4 Ladungsfunken genügen. Die ladenden Schallfunken hatten, wie erwähnt, die constante Schlagweite von 15 Mm.:

Zahl der Ladungsfunken auf je eine Entladung des Condensators	Oberfläche des Condensators		
	1	2	4
1	1,0 Mlm.	0,45 Mlm.	0,20 Mlm.
2	1,9	0,85	0,45
3	2,9	1,35	0,70
4	3,8	1,80	1,00

Man könnte aus diesen Zahlen eine periodische Veränderung der oben besprochenen Zeitdifferenz vermuthen. Denn faßt man beispielsweise die Oberfläche 1 mit 1,5 Mm. Schlagweite in's Auge, so ist aus der Tabelle ersichtlich, daß hier schon 2 Ladungsfunken erforderlich waren. Dieselben genügen aber auch für die Schlagweite 1,9 Mm.

Man sollte daher glauben, dafs der Condensator bei 1,5 Mm. Schlagweite durch 2 Funken vom Conductor gewissermafsen überladen werden müfste, und dafs dieser Umstand nicht ohne Einfluſs auf die obige Zeitdifferenz bleiben werde. Es müfste sich dieser Umstand jedesmal geltend machen, wenn bei zunehmender Schlagweite des Illuminators einer der Werthe in letzterer Tabelle überschritten wird. Wie schon bemerkt, konnte etwas derartiges jedoch durchaus nicht beobachtet werden, wie schon aus der ersten Vertical-Columne der früheren Tabelle ersichtlich ist. Im vorigen Abschnitt wurde erwähnt, dafs die Wellen sich sehr schön zeigten bei der Oberfläche 2 und 0,3 Mm. Schlagweite am Illuminator. Aus der letzten Tabelle ist ersichtlich, dafs die Oberfläche 2, durch einen Schallfunken noch hinreichende Ladung erhielt, um den Schlagraum 0,45 zu durchbrechen. Also war auch hier der Condensator jedesmal für die ihm gebotene Schlagweite mehr als hinreichend geladen.

Die Schlagweite des Schallfunkens war für die fragliche Zeitdifferenz von untergeordneter Bedeutung, wenigstens war ich nicht im Stande, einen wesentlichen Unterschied in dem mittleren Wellendurchmesser zu finden, als bei mehreren Versuchsreihen die Schlagweite der Funken vor dem Haupt-Linsensystem zwischen 5 und 20 Mm. variirte. Höchstens schien bei Zunahme der letzteren eine geringe Abnahme der Wellengröfse angedeutet.

3) Wenn man in Fig. 9 Taf. I aufser dem Condensator F noch einen zweiten F' in der durch punktirte Linien angedeuteten Weise einschaltet, so dafs zwischen ed zunächst der Entladungsfunken von F' übergeht, so kann der weitere Verlauf des Stromes unter Umständen ein sehr verwickelter werden; das Auftreten der Sphäroïde ist im Allgemeinen noch viel unregelmäfsiger, als bei der vorherigen Anordnung. Aus den hierüber angestellten Versuchen war nur etwa Folgendes mit Sicherheit zu erkennen: War der Condensator F' in Bezug auf seine Oberfläche klein im Verhältnifs zu F, so nahmen die Erscheinungen ungefähr denselben Verlauf, wie im vorigen Falle. War aber F' ebenso grofs oder

gröfser als F, so wurden zwar merkwürdiger Weise noch öfters Sphäroïde gesehen. Dieselben waren aber in Auftreten und Gröfse so unregelmäfsig, dafs sie als Ausnahmefälle von der Regel betrachtet werden konnten, und dafs sich keine Abhängigkeit von der Schlagweite bei ab constatiren liefs.

Was nun endlich die theoretische Erklärung über die Ursache der vielbesprochenen Zeitdifferenz zwischen Schall- und Beleuchtungsfunken betrifft, so kann selbstverständlich bei den ausschliefslich benutzten, kurzen Drahtleitungen von der Zeitdauer, welche die Fortpflanzung der Elektricität von ed bis ab, Fig. 9 Taf. I, (oder gar des Lichtes in umgekehrtem Sinne) erfordert, nicht die Rede seyn. Ferner mufs ich hier einer Auffassung entgegen treten, auf welche man vielleicht bei oberflächlicher Betrachtung verfallen könnte. Bekanntlich wies Feddersen nach, dafs die Funkenentladung einer leydener Flasche im Allgemeinen eine mefsbare Zeit dauert, und dafs dieselbe bei sehr kurzer, gut leitender Schliefsung mit der Schlagweite und der elektrischen Oberfläche wächst. Im Hinblick auf die unter No. 2 dieses Abschnittes besprochene Anordnung könnte man vielleicht vermuthen, der gewöhnliche Funken der Elektrisirmaschine als Schallfunken sey im Verhältnifs zum Beleuchtungsfunken von sehr kurzer Dauer, so dafs an beiden Unterbrechungsstellen die Entladung gleichzeitig beginnt, im Illuminator aber länger dauert. Es könnte dann ferner geschlossen werden, dafs die länger dauernde Entladung im Illuminator etwa durch intermittirende Lichtentwickelung[1]) jenes optische Phänomen an dem bereits erloschenen Ladungsfunken hervorrufen könne. Berücksichtigt man jedoch die thatsächlichen Verhältnisse, so kann an etwas Derartiges gar nicht gedacht werden. Die erste der beiden obigen Tabellen weist nach, dafs bei den immerhin nur in Quadratzollen ausdrückbaren Oberflächen meiner Condensatoren und bei den winzigen Schlagweiten mittlere Zeitdifferenzen vorkommen, welche nach den Beobachtungen von Feddersen nur mit der Ent-

1) Einen eigenthümlichen Fall von intermittirender Lichtentwicklung werde ich bei der Anwendung des Inductionsfunkens besprechen.

ladungsdauer einer Batterie von 8,8 Quadrat-Fufs Oberfläche und $3\frac{8}{4}$ Mm. Schlagweite verglichen werden könnten. (Siehe Bd. 113 dieser Annalen S. 455). Auch spricht neben so manchen anderen Gründen die ungeheure Inconstanz der Wellendurchmesser schon deutlich genug gegen eine derartige Interpretation. Dafs die oscillirende Entladung unter gewissen Bedingungen, wenn man zur Erzeugung beider Funken grofse Batterien mit erheblicher Schlagweite einschaltet, das optische Bild der Welle beeinflussen und compliciren mufs, ist nicht zu bezweifeln. Allein bei meinen Versuchen konnte, wie bereits hervorgehoben, der Einfluſs der Entladungsdauer nur dadurch erkannt werden, dafs bei den gröfseren Condensatoren die ringförmige Projection des Wellenbildes etwas breiter und verwaschener wurde. Man hat übrigens bei den Versuchen Gelegenheit zu beobachten, dafs unter günstigen Umständen in vereinzelten Fällen die Zeitdifferenz zwischen Schall- und Beleuchtungsfunken so grofs wird, dafs sogar ein kundiges Ohr in gleichen Entfernungen von beiden den Unterschied wahrnimmt.

Es besteht somit die Thatsache, dafs ein Condensator sich in einem ihm dargebotenen Schlagraume nicht entladet, bevor eine unter gewissen Umständen sehr mefsbare Zeit verflossen ist. Diefs ist erwiesenermaafsen selbst dann der Fall, wenn der Condensator eine zur Durchbrechung des Schlagraumes mehr als nöthige Ladung besitzt. Soweit mir bekannt, existiren über diesen Gegenstand noch keine eingehenderen Erfahrungen. Riefs spricht an einer Stelle (Abhandlungen zu der Lehre von der Reibungselektricität, Seite 183, 209 u. 210) die Vermuthung aus: »dafs Elektroden die zu einem Funken nöthige elektrische Dichtigkeit eine geraume Zeit besitzen müssen, ehe der Funken eintreten kann.« Es stützt sich diese Annahme auf gewisse Beobachtungen bei den elektrischen Pausen und auf den sogenannten Uebergangs-Widerstand. Wenn man von diesem Ausspruche Bezug nehmen will auf die Erklärung der obigen Versuche, so bleibt nur noch der Einfluſs des Condensators zu erörtern, welcher Einfluſs aus dem Mitgetheilten

zweifellos hervorgeht. An die Zeitdauer, welche nöthig ist, damit die Elektricität sich auf dem Condensator anordne, kann dabei füglich nicht gedacht werden.

Indessen glaube ich, dafs sich sehr leicht eine Erklärung ergiebt, welche mit keinem der obigen Versuche in Widerspruch steht, wenn man die Anordnung der Elektricität auf dem isolirten System von Leitern von *d* bis *b*, Fig. 9, Taf. I berücksichtigt. Nimmt man an, dafs auf den Elektroden die zur Durchbrechung des Schlagraumes gerade nöthige Dichtigkeit eine geraume Zeit vorhanden sein mufs, um gewissermaafsen die Funkenentladung vorzubereiten, so läfst sich unmittelbar schliefsen, dafs auf den Elektroden auch eine etwas höhere Dichtigkeit, als die gerade erforderliche, eine kurze Zeit vor der Funkenentwickelung verweilen kann. Zunächst hat nun von vorne herein die Voraussetzung die meiste Wahrscheinlichkeit für sich, dafs, wenn überhaupt der Entladung eine gewisse Zeitdauer voraufgeht, diese wesentlich abhängen mufs von der elektrischen Dichte derjenigen Flächenelemente der Elektroden, zwischen denen der Funken entsteht. Es ist vorauszusetzen, *dafs die fragliche Zeitdauer abnimmt mit zunehmender Dichte auf den genannten Flächentheilen.*

In der That ergab sich bei obigen Versuchen, dafs die kleinste Zeitdifferenz (eine unmerkliche) beobachtet wurde, als die Flasche *F* ausgeschaltet war und bei *ab* spitze Elektroden zur Anwendung kamen. In diesem Falle ist nicht allein die Gesammtoberfläche des Systems von Leitern *dpcb* am kleinsten, sondern es wird auch durch die Form der Elektrode *b* sowohl, als durch den Einflufs der Elektrode *a*, des einzigen in der Nähe befindlichen Leiters, die Dichte auf den Elektrodenspitzen vor Beginn der Entladung gröfser seyn, als bei allen übrigen Versuchen.

Wurde nun die Flasche *F* eingeschaltet, so war die Zeitdifferenz sehr merklich, mochten nun die Elektroden Kugeln oder Spitzen seyn. In diesem Falle ist Folgendes zu bemerken. Die letzte der beiden mitgetheilten Tabellen beweist durch die angenäherte Proportionalität zwischen der

Zahl der Ladungsfunken und der Gränzschlagweite, dafs innerhalb der Gränzen der Versuche durch jeden Ladungsfunken ungefähr eine gleiche Menge Elektricität von dem Conductor der Maschine auf den Condensator und die mit ihm zusammenhängenden Theile befördert wurde. Es gilt dies natürlich nur ausnahmsweise für die stets innegehaltenen, schwachen Ladungen des Condensators. Die durch je einen Ladungsfunken übertragene Elektricitätsmenge wird sich nun auf dem isolirten System so anordnen, dafs bei weitem der überwiegende Theil sich auf *F*, ein verhältnifsmäfsig kleiner auf der Elektrode *b* einfindet. Man kann die zugekehrten Flächen der Elektroden gewissermafsen als zum Condensator gehörig betrachten, da *a* mit *h* und *b* mit *c* communicirt. Die Entladung kann nicht eher eintreten, bevor nicht eine gewisse Dichte auf *b* erreicht oder überschritten wird. Mag nun diese Gränze durch einen oder mehrere Ladungsfunken erreicht werden, immerhin ist der plötzliche Zuwachs, den die Ladung auf der Elektrode *b* unmittelbar vor ihrer Entladung durch den letzten Schallfunken erfährt, absolut genommen gering und um so geringer, je gröfser *F*. Es erhellt daraus einerseits, dafs bei dieser Anordnung die auf den Elektroden unmittelbar vor der Funkenbildung herrschende Dichtigkeit in keinem Falle um Beträchtliches gröfser ist, als zur Ueberwindung des durch den Schlagraum gebotenen, eigenthümlichen Widerstandes gerade nöthig. Zur Erkennung des fraglichen Zeitunterschiedes sind also hier die Bedingungen besonders günstig. Andererseits erklärt sich in Uebereinstimmung mit obiger Voraussetzung die Zunahme jener Zeitdauer mit wachsender Oberfläche des Condensators, weil mit dieser die Dichtigkeit auf der Elektrode oder vielmehr ihr plötzlicher Zuwachs durch den letzten Ladungsfunken abnimmt.

Der Einfluſs, den die Vergröfserung der einander zugekehrten Elektrodenflächen ohne Condensator hatte, ist nur eine Modification des vorherigen Falles. Sind diese Flächen grofs, so wird die dem isolirten System durch einen Schallfunken gegebene Elektricitätsmenge sich der Form und Lage

der Flächen entsprechend anordnen, und somit auf denjenigen Flächenelementen, zwischen denen der Funken auftritt, um so weniger Elektricität vorhanden seyn, je gröfser die Oberfläche der Elektroden. Ueberhaupt wird ein jeder mit der Leitung *q c b* in Verbindung gesetzte Leiter von grofser Oberfläche ähnlich wirken.

Ferner ist eine der obigen ganz analoge Schlufsfolgerung in dem Falle zulässig, dafs zur Hervorrufung der optischen Erscheinung die beiden Condensatoren *F* und *F'* gleichzeitig angewendet wurden, und die Capacität des letzteren im Vergleich zu ersterem gering war.

Der Umstand, dafs es nicht gelang, mit zweifelloser Sicherheit einen Einfluſs der Schlagweite der Ladungsfunken zu constatiren, obgleich eine Steigerung der Letzteren eine Abnahme der fraglichen Zeitdauer zur Folge haben müfste, kann nicht als Einwand gelten. Die Werthe, innerhalb deren ich die Länge der Schallfunken ohne Störung des regelmäfsigen Ganges abändern konnte, waren durch die Aufstellung, Form etc. der Apparate so beschränkt, dafs die Unterschiede in der Wellenbildung offenbar innerhalb der Gränzen fielen, welche durch die unvermeidliche Inconstanz des optischen Phänomens gezogen sind. Sehr kleine Schlagweite der schallerzeugenden Funken konnte schon deshalb nicht zum Vergleich herbeigezogen werden, weil die Wellenbilder alsdann so zart wurden, dafs sich die gröfseren leicht der Beobachtung entzogen.

Der Einfluſs, den nach obigen Versuchen die Schlagweite des Illuminator-Funkens hat, ist gleichfalls eine Bestätigung der obigen Annahme, denn mit zunehmender Entfernung der Elektroden mufs die Dichte auf den zugekehrten Flächenelementen abnehmen [1]). Desgleichen beweist der

1) Dieſs Letztere gilt natürlich nur unter der Annahme, dafs dem isolirten System von Leitern, vom ersten bis zum zweiten Entlader gerechnet, stets die gleiche Elektricitätsmenge gegeben wird, bevor der Beleuchtungsfunken sich ausbildet, d. h. also, so lange zu jeder Entladung des Condensators nur je 1, oder je 2 Ladungsfunken erforderlich sind. Wenn bei zunehmender Schlagweite einer der früher besprochenen Grenzwerthe überschritten wird, so reicht die Erklärung allerdings nicht

Versuch, bei welchem Elektroden unter Oel zur Anwendung kamen, dafs die Beschaffenheit des isolirenden Mediums, welches den Schlagraum erfüllt, von wesentlichem Einflufs ist.

Im Uebrigen dürfte sich die Inconstanz der fraglichen Zeitdifferenz zur Genüge erledigen, wenn man bedenkt, dafs die Elektroden durch jede Entladung eine längst bekannte Veränderung erfahren, wenn man ferner bedenkt, dafs die Luft im Schlagraum nie ruhig ist, um so weniger, als sich die Entladungen rasch wiederholen. Ferner dürfte der Umstand sehr ins Gewicht fallen, dafs der Funken nicht allein Luft von mittlerer Dichtigkeit, sondern auch die an den Elektroden haftende, verdichtete Luftschicht zu durchbrechen hat. Die Veränderungen in dieser Luftschicht entziehen sich unserer Wahrnehmung. Wenn man auch annehmen mufs, dafs diese verdichtete Glashülle schon durch die erste Entladung aufgerissen wird, so wird doch während der folgenden Funken ein fortwährender Conflict stattfinden müssen zwischen der Entladung einerseits und andererseits zwischen der Tendenz der Elektroden, sich mit einer neuen Gashülle zu überziehen, ein Conflict, dessen jeweiliges Resultat durch die fortwährenden Veränderungen der festen Oberfläche noch schwankender gemacht wird. Endlich ist darauf hinzuweisen, dafs im Condensator ein Rückstand bleibt, welcher nie absolut gleiche Werthe haben kann. Ist nämlich der eigenthümliche Widerstand der Luftstrecke nicht constant, so werden auch durch zwei aufeinander folgende Entladungen nicht genau dieselben Elektricitätsmengen zum Ausgleich gebracht. In der That werden die folgenden Mittheilungen beweisen, wie unregelmäfsig die Vorgänge im Funkenkanal (Temperaturveränderungen etc.) ausfallen. Daher kann auch die Dichte, welche vor jeder Entladung auf der Elektrode herrscht, nicht gleiche Werthe haben, selbst wenn in aller

aus. Man müfste dann eben eine Ungleichförmigkeit in der Veränderung der mittleren Zeitdifferenz bemerken. Diese Ungleichförmigkeiten können jedoch innerhalb der so auffälligen, unvermeidlichen Inconstanz der Zeitdifferenz liegen und somit bei den Versuchen nicht bemerkt werden.

Strenge die jedesmal zugeführte Ladung eine gleiche wäre. Man wird erkennen, dafs die Summe aller dieser Einflüsse, besonders bei kleiner Schlagweite, nicht verfehlen kann, auf die in Rede stehende Zeitdifferenz bedeutend einzuwirken. Befinden sich die Elektroden unter Oel, so gelten ähnliche Rücksichten. Es tritt hiermit noch die chemische Zersetzung wahrscheinlich mit ins Spiel, so dafs auch hier die Inconstanz der Wellenausbildung nichts Auffälliges haben kann. Der Gegenstand scheint mir jedoch für die Kenntnifs der Entladungsvorgänge von solchem Interesse zu sein, dafs er auch durch andere Beobachtungsmittel eine Bestätigung und weitere Verfolgung verdient.

III. *Ueber Doppel-Influenz und die Theorie der Elektrophormaschinen; von P. Riefs.*

(Monatsber. d. Akad., 4. April 1867.)

Im Jahre 1854 habe ich einen Versuch angegeben auf den ich kein Gewicht legte, weil er nur lose zusammenhing mit dem Gegenstande der Abhandlung, in der er beschrieben wurde. Eine Schellack- oder Paraffinscheibe wurde in schneller Bewegung zwischen einer elektrisirten Kugel und einer Spiritusflamme hindurchgeführt, so dafs die Scheibe die Verbindungslinie Beider normal schnitt, und dabei von der Kugel etwa 1 Fufs, von der Flamme 1 Zoll entfernt blieb. Die ganze, der positiv elektrischen Kugel zugewandte Fläche der Scheibe (Vorderfläche) war so stark negativ elektrisch geworden, dafs ein gewöhnliches Elektroskop daran zu starker dauernder Divergenz geladen wurde. Die der Elektricität der Kugel ungleichnamige Elektricität konnte auf die Vorderfläche der Scheibe nicht anders als durch Influenz gekommen seyn. Diefs genügte meinem Zwecke, die sonst bekannte Influenz auf Nichtleiter in auffallender Weise zu zeigen.

Faraday nahm den beiläufig gegebenen Versuch auf[1]), in dem er eine Stütze seiner Theorie der dielektrischen Medien sah, und variirte ihn in verschiedener Weise. Als ursprünglich elektrisirter Körper wurde eine geriebene Guttapercha-Platte (Schuhsohle) gebraucht, die Flamme zuweilen durch eine scharfe Metallspitze ersetzt. Eine Schellack- oder Schwefelplatte wurde zwischen den elektrischen Körper und die Flamme oder Spitze gebracht und danach untersucht. Es zeigte nicht nur die Vorderfläche der Platte Elektricität, die mit der des influencirenden Körpers ungleichnamig war, sondern auch die Hinterfläche, die der Flamme oder Spitze zugewendet gewesen war. Beide Flächen waren stark elektrisch geworden mit der des influencirenden Körpers entgegengesetzten Elektricitätsart. Die Platte wurde wieder unelektrisch, wenn ihre Hinterfläche, nicht aber, wenn ihre Vorderfläche von einer Flamme bestrichen wurde. Als die Platte auf einer oder beiden Flächen mit Stanniol bekleidet war, wurden die beschriebenen Versuche mit gleichem Erfolge wiederholt. Als ferner die bekleidete Platte in die Nähe einer elektrisirten Kugel gebracht und ihre Hinterfläche ableitend berührt war, wurde die Platte vollständig geladen, wenn auch die Influenz der Kugel nur die kürzeste Zeit gedauert hatte.

Ich konnte den aus diesen Versuchen auf die Influenz gezogenen Schlüssen nicht beistimmen und erklärte den elektrischen Zustand der isolirenden Platte als Folge einer sehr zusammengesetzten Wirkung[2]), der Influenz nämlich, welche die Platte erfahren, der Influenz, welche die Flamme erfahren, der Mittheilung von Elektricität von der Flamme zur Hinterfläche der Platte und endlich der Influenz, welche die Vorderfläche auf die Hinterfläche ausübte. Nach dieser Ansicht waren die erwähnten Versuche viel zu verwickelt, um Aufklärung der Theorie der Influenz zu versprechen; sie haben aber vor Kurzem ein grofses praktisches Interesse erhalten, so dafs es mir nöthig scheint, sie der Vergessenheit zu ent-

1) *Philosoph. Magaz.* 11. *p.* 3—9 (1856).
2) *Philosoph. Magaz.* 11. 16.

ziehen und weiter ausbilden. Die mehrfache Influenz nämlich spielt die Hauptrolle bei den *Elektrophormaschinen*, die mit Recht die allgemeine Aufmerksamkeit erregt haben, und eine klare Einsicht in die Wirkungsweise dieser Maschinen und ihre Classificirung wird nur möglich, wenn jene Versuche hinzugezogen werden. Ich will zuerst die Erscheinung für sich selbst betrachten und dabei, des angegebenen Zweckes wegen, statt der Flamme, nach Faraday's Vorgange, scharfe Metallspitzen gebrauchen, und dann die Theorie der vorzüglichsten der bisher ausgeführten Elektrophormaschinen angeben. Es braucht wol kaum bemerkt zu werden, dafs durch die Zurückführung der Theorie dieser Maschinen auf früher veröffentlichte Versuche das Verdienst ihrer Erfindung nicht geschmälert wird.

Die Doppel-Influenz.

Zwei isolirte Körper, von welchen der eine elektrisirt worden, seyen einander nahe aufgestellt. Ihre Form sey durch Drehung um eine gemeinschaftliche Axe entstanden, und ein Kreisstück der Oberfläche des neutralen Körpers um den Punkt, wo sie von der Axe dem elektrischen Körper zunächst geschnitten wird, heifse die *Vorderfläche*, ein Kreisstück um den zweiten Schneidungspunkt die *Hinterfläche* des Körpers. Im neutralen Körper sind durch die Nähe des elektrischen Körpers zwei Elektricitäten in gleicher Menge erregt worden, die Influenzelektricität erster Art, die mit der Elektricität des erregenden Körpers ungleichnamig ist, und die Influenzelektricität zweiter Art, die mit ihr gleichnamig ist. Ich will die Influenzelektricität erster Art, wo kein Mifsverständnifs zu fürchten ist, kurz die *ungleichnamige*, die Influenzelektricität zweiter Art die *gleichnamige* Elektricität nennen. Durch Influenz wird die Vorderfläche des neutralen Körpers mit ungleichnamiger, die Hinterfläche mit gleichnamiger Elektricität versehen, und beide Elektricitäten verschwinden, wenn die Influenz nach kurzer Zeit ohne Vorsicht aufgehoben wird. Mit Anwendung solcher Vorsicht läfst sich die eine und andre Elektricitätsart dem

neutralen Körper nach Aufhebung der Influenz erhalten. Es geschieht Dieſs durch eine leitende Spitze, wenn der erregte Körper aus leitendem Stoffe besteht. Eine in der Richtung der Axe an der Vorderfläche angebrachte Spitze erhält dem Leiter die gleichnamige Elektricitätsart, eine an der Hinterfläche angebrachte Spitze die ungleichnamige. Noch leichter läſst sich im Leiter die ungleichnamige Elektricität erhalten, wenn man ihn während der Influenz ableitend berührt.

Diese einfachen Mittel sind nicht anwendbar, wenn der erregte Körper aus isolirendem Stoffe besteht. Nur wenn man eine stärkere Influenz und eine längere Zeit gebrauchen darf, ist die ungleichnamige Elektricität im Ueberschuſs auf dem Isolator einfach zu erhalten, indem von ihr durch Zerstreuung in die Luft weniger verloren geht, als von der gleichnamigen Elektricität. In jedem andern Falle muſs hierzu ein zusammengesetztes Verfahren befolgt werden.

(1). Die eine Kreisfläche einer $5\frac{5}{8}$ Linien dicken, 4 Zoll 7 Lin. breiten Scheibe aus Paraffin, das gut isolirte, wurde mit Stanniol bekleidet. Vor ihrer nackten Fläche, ihr parallel, wurde in 1 Zoll Entfernung eine mit Pelzwerk geriebene Hartkautschuk-Platte ($6\frac{3}{4} \times 5\frac{3}{4}$ Zoll) gehalten, die Stanniolfläche momentan ableitend berührt, die erregende Platte entfernt, die Stanniolfläche wiederum ableitend berührt, und darauf die Scheibe untersucht. Auf ihre Paraffinfläche wurde eine Probescheibe (von 10 Lin. Durchmesser aus dem dünnsten Kupferblech, das an einem Glasstabe befestigt war) gesetzt, ableitend berührt, isolirt abgehoben und an einem Säulenelektroskope geprüft. Gab das Elektroskop negative Elektricität an, so war die untersuchte Stelle der Paraffinscheibe positiv elektrisch, und negativ, wenn das Elektroskop positive Elektricität angab. Die Stanniolfläche wurde durch einfache Berührung derselben mit der Probescheibe untersucht. Nach der angegebenen Erregung der Paraffinscheibe fand sich ihre nackte Fläche an allen untersuchten Stellen positiv elektrisch, am schwächsten in ihrer Mitte, die bekleidete Fläche unelektrisch. Die erregende Platte war

negativ elektrisch gewesen. Es war also hier durch Influenz auf der Vorderfläche einer isolirenden Scheibe die ungleichnämige Elektricität erregt und ihr erhalten worden. Sie war 25 Minuten nach der Erregung noch sicher zu bestimmen, war aber auch anfangs nur schwach, da die erregende Platte nicht stark elektrisirt werden durfte, damit nicht ihre negative Elektricität auf die Paraffinfläche überginge. Zur sichern Bestimmung der Elektricitätsart wurde deshalb das Goldblatt des Säulenelektroskops durch ein mit Fadenkreuz versehenes Mikroskop von geringer Vergröfserung beobachtet.

(2). Die nackte Fläche der einseitig mit Stanniol bekleideten Paraffinscheibe wurde unter Berührung der Stanniolfläche, der Influenz der geriebenen Kautschukplatte ausgesetzt, diese alsdann entfernt und die Scheibe untersucht. Es konnte Diefs mit einem gewöhnlichen Goldblattelektroskope geschehn, an dessen Knopf horizontal ein Draht angesetzt war, der in einen vertical stehenden Ring von 3 Linien Durchmesser endigte. Eine kurze Berührung der Paraffinfläche mit diesem Ringe lud das Elektroskop zu einer Divergenz von 10 bis 45 Grad mit positiver Elektricität, die Berührung der Stanniolfläche lud es zur gröfsten Divergenz gleichfalls mit positiver Elektricität.

In beiden Versuchen wurde also bei Näherung einer elektrisirten Platte die Vorderfläche einer isolirenden Scheibe mit ungleichnamiger Elektricität versehn, aber nur im Versuche (1) konnte diese Elektricität von einfacher Influenz auf die Scheibe herrühren. Im Versuche (2) deutete schon die viel gröfsere Stärke der Elektricität der Vorderfläche eine zusammengesetzte Ursache an, und diese wurde durch die gleichfalls ungleichnamige Elektricität der Hinterfläche bewiesen. Die Kautschukplatte versah durch Influenz die Paraffinscheibe mit beiden Elektricitäten, die ableitend berührte Stanniolbelegung nur mit Einer, der ungleichnamigen, aber viel stärker. Diese so elektrisirte Stanniolbelegung wirkt influencirend auf die Paraffinscheibe, giebt demnach ihrer Vorderfläche Influenzelektricität zweiter Art, die mit

ihrer eigenen gleichnamige. Wird die Elektrisirung der Stanniolbelegung aufgehoben, so verschwindet auch die durch sie hervorgerufene Elektricität der Paraffinfläche. Man kann den Erfolg des Versuches (2) einfacher erhalten, wenn man die Stanniolbelegung durch Mittheilung mit positiver Elektricität versieht; die Paraffinfläche ladet dann das angelegte Goldblattelektroskop gleichfalls mit positiver Elektricität. Noch einfacher habe ich den Versuch früher angestellt (Elektricitätslehre I, 295). Eine freistehende Schellackscheibe wurde auf einer Fläche durch Reiben mit Pelzwerk negativ elektrisirt, die nicht geriebene Fläche gab einem Elektroskope negative Elektricität. Diese Influenz der geriebenen Fläche auf die nicht geriebene bot mir ein leichtes Mittel, einen Elektrophor mit positiv elektrischem Kuchen zu erhalten. Der Kuchen wurde in die gut abgeleitete Form gelegt, mit Pelzwerk gerieben, einige Minuten stehen gelassen und umgekehrt.

Um eine isolirende Platte durch momentane Influenz dauernd zu elektrisiren, ist es nicht nöthig, eine ihrer Flächen mit einer Metallbelegung zu versehen.

(3). Ein Tförmiger Conductor aus Messing war isolirt in einer Horizontalebene befestigt. Sein cylindrischer Stamm, aus verschiebbaren Theilen bestehend, kann $4\frac{3}{4}$ bis 6 Zoll lang gemacht werden, ist am freien Ende kugelig geschlossen und $\frac{1}{2}$ Zoll dick. Sein Balken $3\frac{1}{2}$ Lin. dick, $3\frac{1}{4}$ Zoll lang, ist aufsen mit 15 äquidistanten Messingspitzen von $4\frac{3}{4}$ Linien Länge besetzt. Eine Paraffin-Scheibe von den oben angegebenen Dimensionen wurde mit ihrem Glasstiele an einem hölzernen, um ein Gelenk drehbaren Arme befestigt. Die Axe des Gelenks lag mit dem T des Conductors in derselben Ebene und stand normal auf der Verlängerung seines Balkens. Die Paraffinscheibe konnte so vertical vor die Spitzen, 2 Linien von ihnen entfernt, gebracht und schnell aus dieser Lage entfernt werden. Die in (1) erwähnte Platte aus Hartkautschuk war an einem horizontalen um eine verticale Axe drehbaren Holzarme befestigt, wurde mit Pelzwerk gerieben und der Paraffinscheibe parallel nahe

gestellt. Letzte befand sich somit zwischen den Spitzen des Conductors, mit einem Zwischenraume von 2 Linien, und der negativ elektrischen Kautschukplatte, von dieser 8 Linien entfernt. Sie wurde sogleich aufgeschlagen, nachdem die Kautschukplatte ihre Lage erhalten hatte, und auf beiden Flächen mit der kleinen Probescheibe untersucht. Hierzu war eine Kupferscheibe, gröfser als die Paraffinscheibe, vollkommen abgeleitet (durch einen Draht mit den Gasröhren des Hauses verbunden), auf welche die Paraffinscheibe mit einer Fläche aufgelegt wurde. Die Elektricität der aufgelegten Fläche war daher ohne merklichen Einflufs auf die Elektrisirung der Probescheibe, die durch die obenliegende freie Fläche des Paraffins bewirkt wurde. Jede der beiden Flächen des Paraffins wurde positiv elektrisch gefunden. Die Elektricität der Vorderfläche der Paraffinscheibe war schwächer als die der Hinterfläche, aber stark genug, um mit unbewaffnetem Auge am Säulenelektroskope bestimmbar zu seyn. Ganz denselben Erfolg hatte der Versuch, als statt der Paraffin- eine Schellack-Scheibe (im Mittel $3\frac{1}{2}$ Lin. dick) eine Guttaperchascheibe ($1\frac{1}{4}$ Lin.) eine Schwefelplatte ($2\frac{1}{2}$ Lin.) eine Glasplatte (1 Lin. dick) gebraucht wurde. Mit der letzten war der Versuch weniger bequem, weil, wenn die Luft nicht sehr trocken war, das Glas erwärmt und die Prüfung schnell nach der Erregung vorgenommen werden mufste. Selbstverständlich wurde jede Platte vor ihrer Anwendung untersucht, und wenn sie, was gewöhnlich der Fall war, elektrisch gefunden wurde, an einer Flamme unelektrisch gemacht. Wo der Einflufs der Reibung der Probescheibe gegen die isolirende Fläche zu fürchten war, wurde die Scheibe nicht auf die Fläche gesetzt, sondern in kleiner Entfernung darüber gehalten. Diefs Verfahren wurde zuweilen bei schwacher Erregung, durchgängig bei der Schwefel- und Guttapercha-Platte angewendet, welche letzte, sehr alt mit blauem Ueberzuge versehen, durch die geringste Reibung positiv elektrisch wurde.

„Eine Platte aus isolirendem Stoffe erhält also, wenn eine ihrer Flächen in der Nähe von Metallspitzen steht, durch

einen vor die andere Fläche gebrachten elektrisirten Körper auf beiden Flächen Elektricität, die mit der dieses Körpers ungleichnamig ist. Die Elektricitätsart der Vorderfläche ist dem Principe der Influenz auf den Isolator entsprechend, und die Elektricität der Hinterfläche rührt von der Influenz auf den Metallkörper her, wie der folgende Versuch lehrt.

(4). Die Paraffinscheibe wurde in der Entfernung von 2 Linien vor den Conductor gestellt, die geriebene Kautschukplatte 1 Zoll von ihrer freien Fläche entfernt gehalten und sogleich wieder fortgenommen. Der Conductor lud das angelegte Goldblattelektroskop mit negativer Elektricität und behielt dieselbe, nachdem die Paraffinscheibe entfernt worden. Die im Conductor erregte ungleichnamige Elektricität war also auf die isolirende Fläche übergegangen, während die gleichnamige jenem geblieben war. Somit liegt hier derselbe Zustand der isolirenden Scheibe vor, wie im Versuche (2), wo die eine Fläche derselben mit einer Metallbelegung versehen und diese durch Influenz elektrisirt war. Der Zustand wird durch die gleichzeitige Influenz der elektrisirten Platte auf den Isolator und den Metallconductor hervorgebracht, was als *Doppel-Influenz* bezeichnet seyn mag.

Die Doppel-Influenz läfst in einem aus Leiter und Nichtleiter eigenthümlich zusammengesetzten Körper drei gesonderte Mengen von Elektricität hervortreten: im Leiter die dem erregenden Körper gleichartige, auf der Vorder- und Hinterfläche der isolirenden Scheibe die ihm ungleichartige Elektricität.

Die Influenz auf die isolirende Scheibe versieht die Vorderfläche derselben mit ungleichnamiger, die Hinterfläche mit gleichnamiger Elektricität, die Influenz auf den Conductor dieselbe Hinterfläche mit ungleichnamiger Elektricität. Die Hinterfläche behält die ungleichnamige Elektricität im Ueberschufs, weil die Influenz auf Metall, obgleich aus gröfserer Entfernung wirkend, bisher unvergleichlich stärker war, als die auf den Isolator. Bei den beschriebenen Versuchen hatte die Influenz etwa 3 Secunden gewährt, eine

mehre Minuten lange Dauer bringt einen andern elektrischen Zustand auf der isolirenden Platte hervor.

(5). Die Paraffinscheibe befand sich wie in (4) zwischen dem isolirten Conductor und der erregenden Kautschukplatte und wurde untersucht, nachdem sie 5 Minuten lang in ihrer Lage geblieben war. Ihre Vorderfläche war dauernd stark positiv, ihre Hinterfläche negativ elektrisch. Die beiden Flächen der Scheibe waren also, obgleich der Doppel-Influenz ausgesetzt, wie von der einfachen Influenz, entgegengesetzt elektrisch. Dafs nicht die negative Elektricität der Hinterfläche von dem Conductor herrührte, der vielleicht eine geringere Zerstreuung der Elektricität erfahren hatte, als die erregende Platte, zeigte der folgende Versuch.

(6). Der Conductor wurde entfernt, die Paraffinscheibe während 5 Minuten der Influenz der 1 Zoll von ihr entfernten Kautschukplatte ausgesetzt. Die Vorderfläche des Paraffins war positiv, die Hinterfläche negativ geworden. Bei der Wiederholung dieses Versuchs kamen Fälle vor, bei welchen nicht die ganze Hinterfläche der influencirten Scheibe negativ war, sondern nur einzelne Stellen derselben, während andere Stellen positiv waren. Da die erregte Elektricität hier durchgängig schwach war, so wurde darauf gesehen, dafs die Probescheibe nicht das Paraffin berührte, sondern in geringer Entfernung darüber gehalten wurde.

Aus den Versuchen (5) und (6) folgt, dafs der durch Doppel-Influenz hervorgerufene Zustand einer isolirenden Platte davon herrührt, dafs die elektrische Erregung des Metalles augenblicklich ihre gröfste Stärke erreicht, während bei der Erregung eines Isolators eine längere Zeit dazu erforderlich ist. Die ungleichnamige Elektricität des Conductors erhielt in seinem Metallkamme eine so grofse Dichtigkeit, dafs sie sich der Luft und durch diese der ihr nahen Hinterfläche der isolirenden Platte mittheilte. Deshalb konnte bei kurz dauernder Influenz die aus gröfserer Entfernung wirkende Influenz auf das Metall die ungleichnamige Elektricität in gröfserer Menge liefern, als die Hinterfläche des Paraffins die gleichnamige besafs, die Hinterfläche konnte

ungleichnamig elektrisch werden und die ungleichnamige Elektricität der Vorderfläche durch Influenz verstärken. Durch länger dauernde Influenz wurde dieser Zustand aufgehoben und der der einfachen Influenz hergestellt, welche die entgegengelegenen Flächen des Isolators entgegengesetzt elektrisch macht. Wie man aber sogleich sieht, ist Dieſs nur dann möglich, wenn der Conductor in Bezug auf den Isolator von geringer Ausdehnung ist. Ist er groſs oder, was die Sache am klarsten macht, nicht isolirt, so ist die längere Zeit von keinem Einflufs auf den Zustand der isolirenden Platte.

(7). Die Paraffinscheibe wurde zwischen dem *vollkommen abgeleiteten* Conductor und der erregenden negativ elektrischen Platte 12 Minuten lang gelassen. Jede ihrer beiden Flächen war stark positiv elektrisch.

Ich habe die Versuche mit isolirtem Conductor möglichst einfach gehalten und weder den isolirenden Stoff der Scheibe, noch ihre Gröſse und Entfernung vom Conductor und der erregenden Platte geändert. Natürlich sind diese Bestimmungen von Einflufs auf den Zustand der Scheibe, dessen Berücksichtigung die schon sehr complicirten Versuche ohne besonderes Interesse noch mehr verwickeln würde. Wenn der Conductor von sehr groſser Ausdehnung ist, so ist die Wirkung der Doppel-Influenz am stärksten, und man geht am sichersten sich des abgeleiteten Conductors zu bedienen, wenn man die Erscheinung der Doppel-Influenz auf eine beliebige Scheibe und bei kleiner Entfernung derselben von Conductor und erregender Platte nachweisen will. Selbstverständlich kann die Ableitung des Conductors dadurch ersetzt werden, dafs in dem isolirten Conductor die in ihm nach der Doppel-Influenz zurückgebliebene Elektricität fortwährend durch die entgegengesetzte Elektricitätsart zerstört wird.

Bei kurzer Dauer der Doppel-Influenz rührt der Zustand der isolirenden Scheibe hauptsächlich her von der Influenz auf den Conductor und der Influenz der Hinterfläche der Scheibe auf die Vorderfläche. Die Influenz der erre-

genden Platte auf die Scheibe wirkt untergeordnet und dient auch dazu, den Uebergang der Elektricität von den Metallspitzen zu der Hinterfläche der Scheibe zu erleichtern. Man kann die letzte Influenz bedeutend schwächen, ohne einen wesentlich geänderten Zustand der isolirenden Scheibe zu erhalten.

(8). Bisher war die (negativ) elektrische Platte 1 Zoll von der Paraffinscheibe entfernt gewesen. Der Conductor wurde isolirt und vor seinem Metallkamme die Paraffinscheibe aufgestellt. Vor das kugelige Ende des Conductors wurde die elektrische Platte kurze Zeit gehalten, die dabei $6\frac{1}{2}$ Zoll von der Paraffinscheibe entfernt blieb. Beide Flächen des Paraffins waren danach negativ elektrisch, die den Spitzen nächste Fläche stark, die andere schwach, der Conductor hingegen positiv. Es hatte also die von der Influenz auf das Metall herrührende negative Elektricität beide Flächen des Paraffins negativ gemacht, wie früher die von derselben Influenz kommende positive Elektricität beide Flächen positiv elektrisirt hatte.

In dem letzten Versuche war die Elektricität auf beiden Flächen nur in einem schmalen Streifen merklich, der dem Metallkamme des Conductors nahe lag, während in den frühern Versuchen ein grofser Theil der Flächen elektrisch erschien. Diefs ist nur Folge des Verfahrens bei den Versuchen. Bei dem Versuche (8) wurde die erregende Platte zuerst entfernt, bei den frühern Versuchen die influencirte Scheibe, wobei die Hälfte derselben dem erregten Kamme vorbeigeführt wurde. Ich hatte gefürchtet, dafs nach Entfernung der erregenden Platte, der Metallkamm die Paraffinscheibe entladen würde, wie er sie vorher geladen hatte. Diefs ist aber nicht der Fall.

(9). Die Paraffinscheibe wurde durch den isolirten Conductor wie in (8) negativ elektrisch gemacht, der Conductor darauf vollkommen abgeleitet und die Paraffinscheibe 5 Minuten in ihrer Lage gelassen. Ihre beiden Flächen waren negativ elektrisch, wie sie es waren, als der Conductor isolirt war und die Untersuchung gleich nach der Erregung

vorgenommen wurde. Es ist Diefs weniger auffallend, wenn man erwägt, dafs die Ladung der Scheibe durch die Influenz einer grofsen elektrischen Platte auf den Conductor geschah, die Entladung nur durch die Influenz eines beschränkten elektrischen Streifens der Paraffinscheibe auf denselben Conductor (der freilich jetzt abgeleitet, also stärker erregbar war) zu Stande kommen konnte.

Die beschriebenen Versuche liefern die angegebenen Erfolge mit Sicherheit, wenn sie mit der Sorgfalt angestellt werden, welche derartige Versuche verlangen. Es mufs vor Allem vermieden werden, dafs in der Nähe der untersuchten Scheibe ein elektrischer Körper sich befinde und deshalb der Theil ihres Glasstieles, der mit der Hand oder einer Klemme in Berührung kommt, mit Stanniol bekleidet seyn. Ueberflüssig ist jede Sorgfalt, wenn man, was ein praktisches Interesse hat, die Wirkung einer der Doppel-Influenz ausgesetzten Scheibe im Ganzen aufzeigen will, wobei ihre beiden Flächen zugleich wirken. Das gröbste Goldblattelektroskop genügt dazu. Die isolirende Scheibe, einen Augenblick der Doppelinfluenz ausgesetzt, wird frei aufgestellt. Das Elektroskop, welcher von beiden Flächen man es nähere, divergirt mit derselben Elektricität, die sich als ungleichnamig mit der zeigt, die zur Erregung der Scheibe gedient hat. Ein positiv elektrischer Körper macht durch Doppel-Influenz eine isolirende Scheibe dauernd negativ, ein negativer Körper dauernd positiv elektrisch. Wenn, wie in der Folge, es nöthig ist, die Elektricität beider Flächen zu unterscheiden, will ich die Elektricität der Hinterfläche der Scheibe, die durch Mittheilung dahin gekommen, kurz die *mitgetheilte*, die Elektricität der Vorderfläche, die von jener durch Influenz erregt wird, die *influencirte* Elektricität nennen. Beide Elektricitäten sind derselben Art, nämlich ungleichnamig mit der Elektricität des erregenden Körpers.

Theorie der Elektrophormaschinen.

Zur Erregung von gröfsern Elektricitätsmengen bedient man sich seit langer Zeit zweier Apparate, die ihre Wirk-

samkeit der einfachen Influenz eines geriebenen Isolators auf einen Metallkörper verdanken, des *Elektrophors* und der *Elektrisirmaschine*. Diese Influenzmaschinen unterscheiden sich theoretisch nur dadurch, dafs am Elektrophore die der Elektricität des erregenden Isolators ungleichnamige, an der Elektrisirmaschine die gleichnamige Influenzelektricität benutzt wird. Vor Kurzem sind zu gleichem Zwecke mehre sinnreiche Apparate erfunden worden, die sich gröfstentheils auf Doppel-Influenz gründen, theoretisch daher complicirter sind, als die alten, und die ich mit dem Namen *Elektrophormaschinen* belegt habe, weil an den beiden zuerst beschriebenen beide Arten von Influenzelektricität benutzt wurden. Ist Dieſs auch bei den später beschriebenen Maschinen nicht durchgängig der Fall, so scheint mir auch für diese der Name passend, weil sie dem einfachen Elektrophore am nächsten stehn. Ich werde die Haupttheile der Maschinen mit Hindeutung auf den gebräuchlichen Elektrophor bezeichnen; die elektrisirten erregenden Platten *Kuchen*, die von ihnen durch Influenz erregten Metallstücke *Schilde* nennen, eine Bezeichnung, welche das Verständnifs der Wirkung der Maschinen sehr erleichtert. Auf das Multiplicationsverfahren, durch welches die Wirkung der Elektrophormaschinen, einmal angeregt, verstärkt und dauernd erhalten wird, werde ich nicht näher eingehn. Nicht nur, dafs dieſs Verfahren bei den früher gebrauchten Apparaten zur Prüfung von Elektricität geringer Dichtigkeit häufig gebraucht worden ist, so ist es auch bereits sehr früh für Apparate vorgeschlagen worden, die zur Erlangung grofser Elektricitätsmengen bestimmt sind. Volta[1]) hat in einem Zusatz zu einem an Priestley 1775 geschriebenen Briefe angegeben, man solle bei Anwendung von zwei Elektrophoren nur den Kuchen des einen reiben, mit dem Schilde desselben den Kuchen des zweiten elektrisiren, dessen Schild zur stärkern Elektrisirung des ersten Kuchens benutzen, und so mit den Schilden abwechselnd fortfahren, bis beide Elektrophore hinlänglich stark geworden.

1) *Collezione dell' opere I*$_1$, 118. (Riefs Elektricitätslehre 1, 293.

I. Elektrophormaschine mit drehbaren Metallplatten.

Die Theorie dieser von Töpler erfundenen[1]) Maschine beruht auf einfacher Influenz auf Metallplatten; die daran angebrachten Glasscheiben dienen zur Befestigung der Metallplatten (Stanniolblätter) und dazu, die Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten zu hindern. Zwei einzelne Elektrophore von verschiedener Gröfse sind so gestellt, dafs ihre beweglichen Theile um eine gemeinschaftliche Axe gedreht werden können. Jeder Elektrophor besteht aus einem ruhenden Metallkuchen und aus einem Schilde, der aus einer dem Kuchen parallelen drehbaren Metallplatte und aus einem diese berührenden ruhenden Conductor zusammengesetzt ist. Da bei der Drehung die Metallplatte den Conductor verläfst, wenn sie den Kuchen vollständig deckt, so können vom Schilde beide Influenzelektricitäten benutzt werden. Am grofsen Elektrophore wird die gleichnamige Elektricität zu Versuchen benutzt, die ungleichnamige theils ebenfalls dazu, theils zur Elektrisirung des Kuchens am kleinen Elektrophore. Von dem Schilde des kleinen Elektrophors wird die gleichnamige Elektricität fortgeschafft, die ungleichnamige, die gleicher Art mit der des grofsen Kuchens ist, zur elektrischen Verstärkung dieses Kuchens benutzt. Bei einer spätern Ausführung der Maschine[2]) dienen die beiden Elektrophore, hier von gleicher Gröfse, nur zum Multiplicationsverfahren und von jedem der beiden Schilde wird die gleichnamige Elektricität ungenützt fortgeschafft. Die zu Versuchen dienende Elektricität wird von einem zweiten Paare von Elektrophoren geliefert, deren Metallkuchen mit einander verbunden sind und von einem der Kuchen des ersten Paares dauernd elektrisirt werden. Auch von den beiden Schilden dieses zweiten Paares wird die gleichnamige Elektricität fortgeschafft und die ungleichnamige (bei beiden derselben Art) kommt zur Verwendung.

Die Multiplication ist bei dieser Maschine sehr kräftig,

1) Poggendorff Annal. 125, 469.
2) Poggendorff Annal. 127, 184.

sie in Thätigkeit zu setzen, genügt eine sehr schwache Elektrisirung eines Kuchens am ersten Elektrophorenpaare.

II. Elektrophormaschine mit drehbarer Glasscheibe.

Diese von Holtz erfundene Maschine[1]) benutzt die Doppel-Influenz und durch eine einfache Anordnung alle Elektricitäten, welche bei dieser Influenz auftreten. In einer Verticalebene liegen in horizontaler Entfernung von einander zwei Papierkuchen, jeder mit einer Papierspitze, der eine oben, der andere unten versehen. In der beide Kuchen treffenden Horizontalebene sind zwei Spitzen-Schilde angebracht, T-förmige Conductoren, deren aufsen mit Metallspitzen versehene Balken den Kuchen nahe liegen. Zwischen Spitzen und Kuchen ist eine verticale Glasscheibe drehbar in der Richtung von einer Papierspitze zu dem zugehörigen Kuchen. Nicht theoretisch, aber praktisch wichtig ist die Ausfüllung des Zwischenraums zwischen je einer Papierspitze und dem entfernten Papierkuchen durch eine verticale Glastafel, welche die drehbare Glasscheibe überragt.

Ich will das Spiel der Maschine, der Deutlichkeit wegen, mit benannter Elektricität beschreiben. Es werde ein Papierkuchen negativ elektrisch gemacht, so giebt er durch Doppel-Influenz dem zugehörigen Conductor negative Elektricität, die zu Versuchen verwendet wird, und dem zwischen Kuchen und Metallkamm liegenden Glasstreifen der Scheibe auf beiden Flächen positive Elektricität. Durch Drehung der Scheibe bey dieser Streifen an die Spitze des zweiten Kuchens gebracht: die influencirte positive Elektricität seiner Vorderfläche wird von der Spitze aufgenommen und zum Kuchen geleitet. Dieser versieht durch Doppel-Influenz den zugehörigen Conductor mit positiver verwendbarer Elektricität, die beiden Flächen des vor ihm liegenden Glasstreifens der Scheibe mit negativer. Bei weiterer Drehung der Scheibe tritt der vorher an seiner Vorderfläche entladene Glasstreifen an den Metallkamm und giebt diesem die mitgetheilte positive Elektricität seiner Hinterfläche ab.

1) Poggend. Annal. 126, 157; Bd. 127, 320.

Dieselbe Art der Elektrisirung des Conductors und der Scheibe findet mit entgegengesetzten Zeichen statt, wenn wir von dem positiv elektrischen Kuchen ausgehn und in jedem Momente der Drehung wird daher ein Streifen der Scheibe positiv, der diametral gegenüberliegende negativ, die beiden Conductoren entgegengesetzt elektrisch. Nach einer ganzen Umdrehung und in jedem folgenden Momente wird die Scheibe durch ihren horizontalen Durchmesser in zwei Hälften getheilt, von welchen die eine auf beiden Flächen positiv, die andere negativ elektrisch ist. Das elektrische Zeichen jeder Hälfte ist stets das des Conductors, nach welchem ihre Drehung gerichtet ist. Das Zeichen dieses Conductors ist sichtbar. Da nämlich die Aufnahme von Elektricität an dem Metallkamme durch einfache Influenz geschieht, und diese in den Spitzen die der aufgenommenen entgegengesetzte Elektricitätsart erregt, die sich leuchtend ausgleicht, so sind die Lichtgarben an den Metallspitzen das Merkmal des negativen, die Lichtsterne das des positiven Conductors.

Aus dieser Beschreibung ergiebt sich, dafs an der Maschine alle drei bei der Doppel-Influenz nachgewiesenen Elektricitäten benutzt werden. Die Elektricität des Conductors dient an der Stelle wo sie erregt worden, zu Versuchen. Die *influencirte* Elektricität der (dem Kuchen zugewandten) Vorderfläche und die *mitgetheilte* Elektricität auf der Hinterfläche der Glasscheibe werden auf dieser fortgeführt und bei dem nächsten Papierkuchen benutzt. Die influencirte Elektricität dient zur Ladung des Papierkuchens, und was davon nicht gebraucht wird, verschwindet, während die mitgetheilte Elektricität die Ladung des Conductors verstärkt. Wird in sonst einer Art der Hinterfläche die mitgetheilte Elektricität entzogen, und zum Theil geschieht Diefs stets durch Zerstreuung in die Luft, so verschwindet sogleich die influencirte Elektricität der Vorderfläche, und die daselbst zurückbleibende, durch einfache Influenz erregte Elektricität ist gewöhnlich zu schwach um die, aus gutem Grunde, unvollkommene Papierspitze und damit den Kuchen zu laden.

Es wird selten möglich seyn, die Maschine in gewöhnlicher Weise in Gang zu setzen und darin zu erhalten. Diefs zu erlangen und der Vorderfläche ihre influencirte Elektricität zu bewahren, ist der Zweck der oben erwähnten beiden Glastafeln, die zwischen je einer Papierspitze und dem entfernten Kuchen aufgestellt sind. (Zu bequemer Befestigung hangen die beiden Glastafeln zusammen und bilden eine Scheibe mit zwei Ausschnitten, welche die ruhende Scheibe heifst, und auch zur Befestigung der beiden Papierkuchen dient.) Bei thätiger Maschine wird jede Glastafel durch einfache Influenz elektrisch und zwar so, dafs der positiv elektrischen Hälfte der gedrehten Scheibe eine negativ elektrische Glasfläche, der negativen Hälfte eine positive Glasfläche parallel nahe steht. Dadurch bleibt der gedrehten Scheibe die influencirte Elektricität erhalten. Entzieht man daher, nachdem die Maschine einige Zeit in Thätigkeit war, der Glasscheibe die mitgetheilte Elektricität (durch zwei diametral gestellte mit einander verbundene Conductoren mit Metallkämmen) so wirkt die Maschine dauernd weiter fort, nur mit merklich verminderter Elektricitätsmenge.

Diese Theorie, die nach Fortlassung des Unwesentlichen (z. B. der ersten Erregung eines Kuchens durch Influenz) noch ziemlich verwickelt geblieben ist, läfst erkennen, dafs die Maschine einer umsichtigen Behandlung bedarf. Ihre Wirksamkeit verlangt, dafs die Doppel-Influenz möglichst vollständig zu Stande komme und dazu ist, wie im ersten Abschnitte gezeigt worden, das Fortschaffen der in den Conductoren erregten Elektricität nothwendig. Bleiben die Conductoren stark elektrisch, so tritt nach kurzer Zeit statt der Doppelinfluenz die einfache Influenz ein, die Wirksamkeit der Maschine erlischt, oder, was schlimmer ist, die Conductoren wechseln ihre Elektricitätsart. Die stärkste ungestörte Wirkung zeigt die Maschine, wenn ihre Conductoren leitend mit einander verbunden sind, eine Einrichtung die nur wenige Versuche erlauben, die man aber während des Gebrauches der Maschine so oft als möglich treffen mufs. Die meisten Versuche verlangen die Isolirung des einen

Conductors oder auch beider Conductoren, dann hat man darauf zu sehn, dafs die Conductoren nicht stärker elektrisch bleiben, als es die Maschine verträgt. Je längere Funken von der Maschine verlangt werden, desto stärker wird die Anhäufung von Elektricität in den Conductoren seyn. Wer an einer Maschine von der Gröfse, wie ich sie seit einem Jahre benutze, vierzöllige Funken erhalten, also eine kleine Flasche zu grofser Dichtigkeit laden wollte, würde oft über sie zu klagen haben, wer sie aber zu Ladung von Batterieen und zu Funkenströmen von höchstens 1 Zoll Länge benutzt, wird keinen Grund zur Klage finden. Wie oft bei mehrstündigem häufig unterbrochenen Gebrauche Eine Erregung ausreichte und wie oft die Maschine mehrmal erregt werden mufste, habe ich anzumerken nicht der Mühe werth gehalten[1]).

III. Elektrophormaschine mit zwei Glasscheiben und gleichgerichteter Drehung.

In der Absicht, die Maschine mit beweglichen Metallplatten und die mit beweglicher Glasscheibe in Bezug auf ihre Ergiebigkeit zu vergleichen, hat Töpler eine Elektrophormaschine mit Doppel-Influenz benutzt[2]), an welcher der Theil, der das Multiplicationsverfahren ausübt, getrennt ist von dem, der die verwendbare Elektricität liefert. Sie ist die Verbindung von zwei theoretisch einander gleichen Maschinentheilen, von welchen der erste Theil folgende Einrichtung hat. Zwei verticale einander parallele Glasscheiben sind um eine gemeinschaftliche horizontale Axe drehbar. Jede Scheibe rotirt zwischen einem Papierkuchen (ohne Spitze) und einem Spitzenschilde, dessen Metallkamm dem Kuchen gegenüber steht. Beide Metallkämme stehen an einander entspre-

1) Bei ungünstiger Luft habe ich das von Holtz vorgeschlagene Mittel, eine Gasflamme dicht vor der langsam gedrehten Scheibe während einiger Minuten brennen zu lassen, mit sicherem Erfolge erprobt. Ich bediene mich dazu der sehr niedrigen, aber $\frac{1}{4}$ Zoll breiten Flamme, die aus der durchlöcherten Speicksteinkrone einer Bunsen'schen Lampe brennt.

2) Poggendorff Annal. 127, 178.

chenden Stellen der Scheiben und sind mit einander metallisch verbunden, sie mögen zusammen der Conductor heifsen. Jedem Metallkamme auf derselben Glasfläche diametral gegenüber ist ein zweiter Metallkamm angebracht, Einsauger genannt, weil er ähnliche Dienste thut, wie der Einsauger an der Elektrisirmaschine. Der Einsauger jeder Scheibe ist mit dem Papierkuchen der andern Scheibe in metallischer Verbindung. Theilt man einem Papierkuchen Elektricität mit, so erhält durch das Spiel der Maschine der andre Kuchen die entgegengesetzte Elektricität, und beide Elektricitäten verstärken sich gegenseitig zu einem Maximalwerth. Die dem Kuchen nahe liegende Stelle einer Scheibe wird nämlich durch Doppelinfluenz elektrisch, und die *mitgetheilte* Elektricität ihrer Hinterfläche wird von dem Einsauger fortgenommen und zum nächsten Kuchen geführt, womit auch die influencirte Elektricität ihrer Vorderfläche verschwindet. Die eine Scheibe ist daher in der Richtung der Drehung zwischen Conductor und Einsauger positiv, die andere negativ elektrisch. — Der zweite Maschinentheil ist dem ersten gleich mit dem Unterschiede, dafs die beiden Kuchen der Scheiben mit einander verbunden, die Einsauger nicht mit jenen, sondern mit einander verbunden und die Conductoren vollkommen abgeleitet sind. Die Kuchen werden von einer beliebigen Elektricitätsart des ersten Maschinentheils gespeist, und die vereinigten Einsauger liefern die entgegengesetzte Elektricität zum Gebrauche.

Jeder von beiden Maschinentheilen benutzt von den drei Elektricitäten der Doppel-Influenz nur Eine, die mitgetheilte Elektricität der Hinterfläche der Glasscheiben, und ihre Theorie ist daher die einfachste, die bei der Doppel-Influenz statt finden kann.

IV. Elektrophormaschine mit zwei Glasscheiben und entgegengesetzter Drehung.

Diese Maschine, von **Holtz** angegeben[1]) ist dadurch interessant, dafs an ihr kein fester Kuchen vorhanden ist

1) **Poggendorff** Annal. 130, 133,

und die Stellen der Glasscheiben, welche die Rolle der Kuchen übernehmen, fortwährend wechseln. Die Schilde bestehn, wie an den Maschinen II und III, aus festen mit Metallkämmen versehenen Metallstäben.

Zwei um eine vertikale Axe drehbare Glasscheiben liegen in kleiner Entfernung horizontal übereinander, und werden an diametralen Stellen von zwei Paaren von Metallkämmen umfafst, die man sich zuerst in einer Verticalebene liegend denken mag. Das eine Paar von Kämmen, die durch einen Metallbogen mit einander verbunden sind, heifse Conductor, das andere gleichfalls verbundene Paar Einsauger, wie an der unter III beschriebenen Maschine. Man verschiebe nun an jedem Kämmepaare einen Kamm an der Peripherie der Glasscheibe in der Art, dafs je zwei zu einer Scheibe gehörigen Kämme diametral bleiben, z. B. an dem Conductor den untern Kamm nach rechts, am Einsauger den untern Kamm nach links, so hat man im Wesentlichen die Einrichtung der neuen Maschine.

Eine negativ elektrische Platte, momentan über die obere Glasscheibe an dem Orte des unteren Conductorkamms gehalten, ladet eine Stelle der untern Scheibe durch Doppel-Influenz mit positiver Elektricität. Rückt die untere Scheibe nach links, bis sie unter den oberen Conductorkamm gekommen, so wird eine Stelle der oberen Scheibe negativ geladen; rückt nun die obere Scheibe nach rechts, so wird wieder eine Stelle der unteren Scheibe positiv geladen und so fort. Die erste positiv elektrische Stelle der unteren Scheibe bleibt so lange elektrisch, bis sie unter den ihr zugehörigen Kamm des Einsaugers tritt, und ebenso die erste negativ gewordene Stelle der oberen Scheibe. Nach einer halben Umdrehung der unteren Scheibe nach links ist ihre Hälfte durch Doppel-Influenz positiv elektrisch geworden, und die Hälfte der oberen Scheibe negativ nach einer halben Umdrehung nach rechts. Bei weiterer Drehung werden die Hälften beider Scheiben successiv entladen, aber für jede entladene Stelle tritt eine gleiche neu elektrisirte hinzu. Bei dauernder gleichzeitiger Drehung der einen Scheibe nach

links, der andern nach rechts ist also die Hälfte jeder Scheibe, welche in der Richtung ihrer Drehung von dem Kamme des Conductors bis zum Kamme des Einsaugers reicht, elektrisch geworden (in dem angenommenen Falle die obere rechte Hälfte negativ, die untere linke positiv). Die eine Hälfte wird durch die unteren Kämme, die andere durch die oberen Kämme begränzt, und beide Hälften liegen zum Theil über einander. Zwei Verticalebenen, durch die Kämme gelegt, theilen die beiden Scheiben in Sectoren, von welchen ein Sector (zwischen den Kämmen des Conductors) auf einer Scheibe positiv, auf der anderen negativ, der diametral gegenüberliegende fast unelektrisch, der dritte Sector auf einer Scheibe positiv, der diametrale auf der anderen negativ ist.[1]) Das Spiel der Maschine beruht auf Doppel-Influenz und diese verlangt, dafs weder Conductor noch Einsauger Elektricität dauernd zurückbehalte; bei isolirtem Conductor müssen die in ihm erregten Elektricitäten sich aufheben, was nur, wie man leicht sieht, bei einer Drehung jeder Scheibe von dem ihr nächsten Kamme des Conductors zu dem entfernteren geschieht.

Die einfachste Benutzung der erregten Elektricität erhält man bei Oeffnung des Metallbogens am Einsauger. Es ist dann die mitgetheilte Elektricität der Hinterfläche beider Scheiben, welche, mit den Scheiben fortgeführt, von dem Einsauger aufgenommen, zu Versuchen benutzt wird. Oder man öffnet bei geschlossenem Einsauger, den Bogen des Conductors, dann benutzt man an dem Orte der Erregung die Elektricität des Conductors. Mit Vortheil gebraucht man beide Elektricitäten gleichzeitig, indem man Conductor und Einsauger geschlossen läfst, beide durch einen Metallbogen verbindet und diesen öffnet. Hier aber würde bei der angegebenen Drehung jeder Scheibe (von dem ihr nächsten zum entfernten Kamme des Conductors) der Metallbo-

1) Dieser letzte, negative Sector ist durch eine gefällige Lichterscheinung kenntlich. Beide ihn begränzenden Kämme sind negativ; es strömen daher von ihnen gegen einander gekehrte Lichtgarben aus, die fast bis zur Mitte des Sectors reichen.

gen keine Elektricität erhalten, weil in dem geschlossenen Conductor seine beiden Elektricitäten, im geschlossenen Einsauger beide Arten der mitgetheilten Elektricität sich ausgleichen. Bei entgegengesetzter Drehung (vom entfernten zum nähern Kamme) wird an jedem Kämmepaar ein Kamm Einsauger einer Scheibe, der zweite dient zur Doppel-Influenz der anderen Scheibe und beide Kämme werden daher gleichartig elektrisch. Jedes Kämmepaar erhält die entgegengesetzte Elektricität des andern und die Verbindung beider Paare liefert einen Strom. — Diese Maschine steht ihrer Theorie nach zwischen den Maschinen III und II, da sie von den drei Elektricitäten der Doppel-Influenz zwei benutzt.

Die Influenzmaschinen.

Die auf Influenz gegründeten, zur Anhäufung von gröfseren Elektricitätsmengen bestimmten Maschinen sind dem Ansehn und der Einrichtung nach sehr verschieden. Ihrer Theorie nach sind sie es bei Weitem weniger, und werden in folgender Art leicht geordnet.

Die *einfache Influenz* liefert in dem erregten Leiter zwei Mengen von Elektricität $-m$ und $+m$, wobei die erregende Elektricitätsmenge $+1$ gesetzt und m ein ächter Bruch ist. Hiervon benutzt der *Elektrophor* die Menge $-m$, die *Elektrisirmaschine* $+m$, die *Elektrophormaschine I* beide Mengen.

Die *Doppel-Influenz* liefert in dem aus Leiter und Nichtleiter zusammengesetzten, durch die Elektricitätsmenge $+1$ erregten Körper *drei* Elektricitätsmengen: im Leiter die Menge $+m$, auf der ihm nahen Fläche des Nichtleiters $-m$, auf der ihm fernen Fläche $-p$.[1]) Hiervon benutzt die *Elektrophormaschine III* nur Eine Menge $-m$, *IV* zwei Mengen $-m$ und $+m$, *die Elektrophormaschine II* alle drei Mengen.

Die Zahl der einfachen Influenzmaschinen ist erschöpft, nicht die der Maschinen mit Doppel-Influenz. Es sind noch 4 Combinationen der erregten Elektricitätsmengen übrig, von welchen indefs nur zwei, nämlich: $(+m)$ $(-p)$ und $(-m)$ $(-p)$ zu neuen Maschinen Anlafs geben können.

1) Auch diese Menge ist kleiner als 1.

IV. *Ein Beitrag zur Elektrodynamik; von Bernhard Riemann.*

[Der hier mitgetheilte Aufsatz des leider der Wissenschaft viel zu früh (1866 Jul. 20) entrissenen Verfassers ist der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen am 10. Februar 1858 überreicht, wie aus einer dem Titel des Manuscriptes hinzugefügten Bemerkung des damaligen Secretärs der Gesellschaft hervorgeht, später aber aus unbekannten Gründen wieder zurückgezogen]

Der Königlichen Societät erlaube ich mir eine Bemerkung mitzutheilen, welche die Theorie der Elektricität und des Magnetismus mit der des Lichts und der strahlenden Wärme in einen nahen Zusammenhang bringt. Ich habe gefunden, dafs die elektrodynamischen Wirkungen galvanischer Ströme sich erklären lassen, wenn man annimmt, dafs die Wirkung einer elektrischen Masse auf die übrigen nicht momentan geschieht, sondern sich mit einer constanten (der Lichtgeschwindigkeit innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler gleichen) Geschwindigkeit zu ihnen fortpflanzt. Die Differentialgleichung für die Fortpflanzung der elektrischen Kraft wird bei dieser Annahme dieselbe, wie die für die Fortpflanzung des Lichts und der strahlenden Wärme.

Es seyen S und S' zwei von constanten galvanischen Strömen durchflossene und gegen einander nicht bewegte Leiter; ε sey ein elektrisches Massentheilchen im Leiter S, welches sich zur Zeit t im Punkte (x, y, z) befinde, ε' ein elektrisches Massentheilchen von S' und befinde sich zur Zeit t im Punkte (x', y', z'). Ueber die Bewegung der elektrischen Massentheilchen, welche in jedem Leitertheilchen für die positiv und negativ elektrischen entgegengesetzt ist, mache ich die Voraussetzung, dafs sie in jedem Augenblicke so vertheilt sind, dafs die Summen

$$\Sigma \varepsilon f(x, y, z), \quad \Sigma \varepsilon' f(x', y', z')$$

über sämmtliche Massentheilchen der Leiter ausgedehnt gegen dieselben Summen, wenn sie nur über die positiv elektrischen oder nur über die negativ elektrischen Massentheil-

chen ausgedehnt werden, vernachlässigt werden dürfen, sobald die Function f und ihre Differentialquotienten stetig sind.

Diese Voraussetzung kann auf sehr mannigfaltige Weise erfüllt werden. Nimmt man z. B. an, dafs die Leiter in den kleinsten Theilen krystallinisch sind, so dafs sich dieselbe relative Vertheilung der Elektricitäten in bestimmten gegen die Dimensionen der Leiter unendlich kleinen Abständen periodisch wiederholt, so sind, wenn β die Länge einer solchen Periode bezeichnet, jene Summen unendlich klein, wie $c\beta^n$, wenn f und ihre Derivirten bis zur $(n-1)$ten Ordnung stetig sind, und unendlich klein wie $e^{-\frac{c}{\beta}}$, wenn sie sämmtlich stetig sind.

Erfahrungsmäfsiges Gesetz der elektrodynamischen Wirkungen.

Sind die specifischen Stromintensitäten nach mechanischem Mafs zur Zeit t im Punkte (x, y, z) parallel den drei Axen u, v, w, und im Punkte (x', y', z') u', v', w', und bezeichnet r die Entfernung beider Punkte, c die von Kohlrausch und Weber bestimmte Constante, so ist der Erfahrung nach das Potential der von S auf S' ausgeübten Kräfte

$$-\frac{2}{cc}\iint\frac{uu'+vv'+ww'}{r}\,dS\,dS',$$

dieses Integral über sämmtliche Elemente dS und dS' der Leiter S und S' ausgedehnt. Führt man statt der specifischen Stromintensitäten die Producte aus den Geschwindigkeiten in die specifischen Dichtigkeiten und dann für die Producte aus diesen in die Volumelemente die in ihnen enthaltene Massen ein, so geht dieser Ausdruck über in

$$\Sigma\Sigma\frac{\varepsilon\varepsilon'}{cc}\,\frac{1}{r}\,\frac{dd'(r^2)}{dt\,dt}$$

wenn die Aenderung von r^2 während der Zeit dt, welche von der Bewegung von ε herrührt, durch d, und die von der Bewegung von ε' herrührende durch d' bezeichnet wird.

Dieser Ausdruck kann durch Hinwegnahme von

$$\frac{d\Sigma\Sigma\frac{\varepsilon\varepsilon'}{cc}\frac{1}{r}\frac{d'(r^2)}{dt}}{dt}$$

welches durch die Summirung nach ε verschwindet, in

$$-\Sigma\Sigma\frac{\varepsilon\varepsilon'}{cc}\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dt}\frac{d'(r^2)}{dt}$$

und dieses wieder durch Addition von

$$\frac{d'\Sigma\Sigma\frac{\varepsilon\varepsilon'}{cc}rr\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dt}}{dt}$$

welches durch die Summation nach ε' Null wird, in

$$\Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon'\frac{rr}{cc}\frac{dd'\left(\frac{1}{r}\right)}{dt\,dt}$$

verwandelt werden.

Abtheilung dieses Gesetzes aus der neuen Theorie.

Nach der bisherigen Annahme über die elektrostatische Wirkung wird die Potentialfunction U beliebig vertheilter elektrischer Massen, wenn ϱ ihre Dichtigkeit im Punkte (x, y, z) bezeichnet, durch die Bedingung

$$\frac{d^2U}{dx^2}+\frac{d^2U}{dy^2}+\frac{d^2U}{dz^2}-4\pi\varrho=0,$$

und durch die Bedingung, dafs U stetig und in unendlicher Entfernung von wirkenden Massen constant sey, bestimmt. Ein particulares Integral der Gleichung

$$\frac{d^2U}{dx^2}+\frac{d^2U}{dy^2}+\frac{d^2U}{dz^2}=0$$

welches überall aufser dem Punkte (x', y', z') stetig bleibt, ist

$$\frac{f(t)}{r}$$

und diese Function bildet die vom Punkte (x', y', z') aus erzeugte Potentialfunction, wenn sich in demselben zur Zeit t die Masse $= f(t)$ befindet.

Statt dessen nehme ich nun an, dafs die Potentialfunction U durch die Bedingung

$$\frac{d^2U}{dt^2} - \alpha\alpha\left(\frac{d^2U}{dx^2}+\frac{d^2U}{dy^2}+\frac{d^2U}{dz^2}\right)+\alpha\alpha\,4\pi\varrho = 0$$

bestimmt wird, so dafs die vom Punkte (x', y', z') aus erzeugte Potentialfunction, wenn sich in demselben zur Zeit t die Masse $-f(t)$ befindet,

$$= \frac{f\left(t-\frac{r}{\alpha}\right)}{r}$$

wird.

Bezeichnet man die Coordinaten der Masse ε zur Zeit t durch x_t, y_t, z_t, und die der Masse ε' zur Zeit t' durch $x'_{t'}$, $y'_{t'}$, $z_{t'}$, und setzt zur Abkürzung

$$\left((x_t - x'_{t'})^2 + (y_t - y'_{t'})^2 + (z_t - z'_{t'})^2\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{r(t,t')} = F(t,t'),$$

so wird nach dieser Annahme das Potential von ε auch ε' zur Zeit t

$$= -\varepsilon\varepsilon' F\left(t-\frac{r}{\alpha}, t\right).$$

Das Potential der von sämmtlichen Massen ε des Leiters S auf die Massen ε' des Leiters S' von der Zeit 0 bis zur Zeit t ausgeübten Kräfte wird daher

$$P = -\int_0^t \Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon' F\left(\tau-\frac{r}{\alpha}, \tau\right) d\tau,$$

die Summen über sämmtliche Massen beider Leiter ausgedehnt.

Da die Bewegung für entgegengesetzt elektrische Massen in jedem Leitertheilchen entgegengesetzt ist, so erlangt die Function $F(t, t')$ durch die Derivation nach t die Eigenschaft, mit ε, und durch die Derivation nach t' die Eigenschaft, mit ε' ihr Zeichen zu ändern. Bei der vorausgesetzten Vertheilung der Elektricitäten wird daher, wenn man die Derivationen nach t durch obere und nach t' durch untere Accente bezeichnet, $\Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon' F^{(r)}_{(r)}(\tau, \tau)$, über sämmtliche elektrische Massen ausgedehnt, nur dann nicht unendlich

klein gegen die über die elektrischen Massen einer Art erstreckte Summe, wenn n und n' beide ungerade sind.

Man nehme nun an, dafs die elektrischen Massen während der Fortpflanzungszeit der Kraft von einem Leiter zum anderen nur einen sehr kleinen Weg zurücklegen, und betrachte die Wirkung während eines Zeitraums, gegen welchen die Fortpflanzungszeit verschwindet. In dem Ausdrucke von P kann man dann zunächst

$F\left(\tau - \frac{r}{a}, \tau\right)$ durch

$$F\left(\tau - \frac{r}{a}, \tau\right) - F(\tau, \tau) = -\int_0^{\frac{r}{a}} F(\tau - \sigma, \tau)\, d\sigma$$

ersetzen, da $\Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon' F(\tau, \tau)$ vernachlässigt werden darf. Man erhält dadurch

$$P = \int_0^t d\tau \Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon' \int_0^{\frac{r}{a}} F(\tau - \sigma, \tau)\, d\sigma,$$

oder wenn man die Ordnung der Integrationen umkehrt und $\tau + \sigma$ für τ setzt,

$$P = \Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon' \int_0^{\frac{r}{a}} d\sigma \int_{-\sigma}^{t-\sigma} d\tau F(\tau, \tau + \sigma).$$

Verwandelt man die Gränzen des innern Integrals in 0 und t, so wird dadurch an der obern Gränze der Ausdruck

$$H(t) = \Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon' \int_0^{\frac{r}{a}} d\sigma \int_{-\sigma}^{0} d\tau F(t + \tau, t + \tau + \sigma)$$

hinzugefügt, und an der untern Gränze der Werth dieses Ausdrucks für $t = 0$ hinweggenommen. Man hat also

$$P = \int_0^t d\tau \Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon' \int_0^{\frac{r}{a}} d\sigma F(\tau, \tau + \sigma) - H(t) + H(0).$$

In diesem Ausdruck kann man $F(\tau, \tau+\sigma)$ durch $F(\tau, \tau+\sigma) - F(\tau, \tau)$ ersetzen, da

$$\Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon'\frac{r}{\alpha}F(\tau, \tau)$$

vernachlässigt werden darf. Man erhält dadurch als Factor von $\varepsilon\varepsilon'$ einen Ausdruck, der sowohl mit ε als mit ε' sein Zeichen ändert, so dafs sich bei den Summationen die Glieder nicht einander aufheben, und unendlich kleine Bruchtheile der einzelnen Glieder vernachlässigt werden dürfen. Es ergiebt sich daher, indem man

$$F(\tau, \tau+\sigma) - F(\tau, \tau) \text{ durch } \sigma\frac{dd'\left(\frac{1}{r}\right)}{d\tau\, d\tau}$$

ersetzt und die Integration nach σ ausführt, bis auf einen zu vernachlässigenden Bruchtheil

$$P = \int_0^t \Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon'\frac{rr}{2\alpha\alpha}\frac{dd'\left(\frac{1}{r}\right)}{d\tau\, d\tau}d\tau - H(t) + H(0).$$

Es ist leicht zu sehen, dafs $H(t)$ und $H(0)$ vernachlässigt werden dürfen; denn es ist

$$F'(t+\tau, t+\tau+\sigma) = \frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dt} + \frac{d^2\left(\frac{1}{r}\right)}{dt^2}\tau + \frac{dd'\left(\frac{1}{r}\right)}{dt\, dt}(\tau+\sigma) + \ldots,$$

folglich:

$$H(t) = \Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon'\left(\frac{rr}{2\alpha\alpha}\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dt} - \frac{r^3}{6\alpha^2}\frac{d^2\left(\frac{1}{r}\right)}{dt^2} + \frac{r^3}{6\alpha^2}\frac{dd'\left(\frac{1}{r}\right)}{dt\, dt} + \ldots\right).$$

Hierin aber ist nur das erste Glied des Factors von $\varepsilon\varepsilon'$ mit dem Factor in dem ersten Bestandtheile von P von gleicher Ordnung, und dieses liefert wegen der Summation nach ε' nur einen zu vernachlässigenden Bruchtheil desselben.

Der Werth von P, welcher sich aus unserer Theorie ergiebt, stimmt mit dem erfahrungsmäfsigen

$$P = \int_0^t \Sigma\Sigma\varepsilon\varepsilon'\frac{rr}{cc}\frac{dd'\left(\frac{1}{r}\right)}{d\tau\, d\tau}d\tau$$

überein, wenn man $\alpha\alpha = \frac{1}{2}cc$ annimmt.

Nach der Bestimmung von Weber und Kohlrausch ist

$$c = 439450 \,.\, 10^6 \frac{\text{Millimeter}}{\text{Secunde}}$$

woraus sich α zu 41949 geographischen Meilen in der Secunde ergiebt, während für die Lichtgeschwindigkeit von Busch aus Bradley's Aberrationsbeobachtungen 41994 Meilen, und von Fizeau durch directe Messung 41882 Meilen gefunden worden sind.

V. *Ueber die Identität der Schwingungen des Lichts mit den elektrischen Strömen;* von *L. Lorenz.*

(Aus dem »Oversigt over det K. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl.« 1867. No. 1, vom Hrn. Verfasser übersandt.)

Bekanntlich ist es der Wissenschaft unseres Jahrhunderts gelungen, so viele Beziehungen zwischen den verschiedenen Kräften, zwischen Elektricität und Magnetismus, zwischen Wärme, Licht, molecularen und chemischen Kräften, nachzuweisen, dafs man mit einer gewissen Nothwendigkeit dahin geführt wird, sie alle als *Aeufserungen einer und derselben Kraft* zu betrachten, die nach den Umständen unter verschiedenen Formen auftritt. Allein während dieses der leitende Gedanke bei den gröfsten Forschern unserer Zeit gewesen, ist es doch bei weitem nicht gelungen, denselben in der Theorie durchzuführen, und wenn auch durch Versuche die Beziehungen zwischen den verschiedenen Kräften dargethan worden sind, so hat man sie doch nur an ganz einzelnen Punkten erklären können. So hat Ampère die Verwandtschaft zwischen Elektricität und Magnetismus theoretisch erklärt, obwohl ohne Beweis für die Möglichkeit der von ihm angenommenen molecularen, durch eigene Kraft

fortdauernden elektrischen Ströme, und eben so ist später Melloni nach und nach zur Annahme einer Identität des Lichtes mit der strahlenden Wärme geführt worden; aber diese Theorien stehen noch ganz isolirt, als einzelne Glieder der grofsen Kette da, und so weit entfernt ist man noch davon, den Gedanken von der Einheit der Kräfte auf dem Wege der Theorie durchführen zu können, dafs man noch, fast ein halbes Jahrhundert nach Oersted's Entdeckung, allgemein die beiden Elektricitäten als elektrische *Fluida* betrachtet, das Licht als Schwingungen des *Aethers* und die Wärme als Bewegungen der *Molecüle der Körper*.

Diese physischen Hypothesen sind indefs kaum mit dem Gedanken von der Einheit der Kräfte vereinbar, und während letzterer eine wesentliche Bedeutung für die Wissenschaft gehabt hat, kann dasselbe in keiner Weise von ersteren gesagt werden, die sich zunächst nur als praktisch nützlich dadurch gezeigt haben, dafs sie unserem Vorstellungsvermögen ein Substrat gewähren. Es dürfte daher wohl am richtigsten seyn einzuräumen, dafs wir uns beim gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft noch gar keine Vorstellung von dem physikalischen Grund der Kräfte und ihrer Wirksamkeit im Innern der Körper machen können, und daher wenigstens vorläufig einen anderen Weg, fern von allen physischen Hypothesen, wählen müssen, um die Theorie, wenn möglich, in solcher Weise Schritt für Schritt sicher vorwärts zu führen, dafs nicht die weiteren Fortschritte einer kommenden Zeit die gewonnenen Resultate zu nichte machen.

Diese Auffassung liegt sowohl der gegenwärtigen Untersuchung als meinen früheren Arbeiten über die Theorie des Lichts (Pogg. Ann. Bd. 118 und 121) zu Grunde, und ich bin um so mehr darin bestärkt worden, dieselbe festzuhalten, als es sich in merkwürdiger Weise zeigt, wie die Resultate, die ich mich erlaube hier vorzulegen, sich den von mir in der Theorie des Lichts früher gefundenen nahe anschliefsen und Hand in Hand mit denselben gehen. Indem ich also alle physischen Hypothesen von der Untersuchung fern

halte, werde ich in der Kette, die die verschiedenen Aeufserungen der Kräfte verknüpft, ein neues Glied nachzuweisen versuchen, indem ich darthun werde, dafs, in Uebereinstimmung mit den Gesetzen, die wir für die Fortpflanzung der Elektricität unter Einwirkung der freien Elektricität und der elektrischen Ströme des umgebenden Mittels aus dem Versuche ableiten können, solche periodische elektrische Ströme möglich sind, die sich in jeder Weise wie die Schwingungen des Lichts verhalten, woraus sich dann unzweifelhaft ergiebt, dafs *die Schwingungen des Lichtes selbst elektrische Ströme sind.*

Wir wissen, dafs das Licht durch eine Wellenbewegung mit sehr schnellen periodischen Bewegungen, die wir Schwingungen nennen können, erzeugt wird. Es ist das Eigenthümliche dieser Schwingungen, dafs sie auf der Richtung, in welcher die Lichtwelle sich fortpflanzt, winkelrecht stehen, und man darf wohl sagen, dafs gerade diese Eigenthümlichkeit durch die Elasticitätstheorie oder durch die damit verwandte Theorie Cauchy's ihre richtige Erklärung nicht gefunden hat, denn selbst davon abgesehen, dafs diese Theorie zur Annahme eines besonderen Mittels, des Lichtäthers, — welches übrigens völlig isolirt und von jeder anderen Wahrnehmung oder beweislichen Verbindung mit anderen Kräften getrennt dasteht, — nöthigt, bleibt es doch selbst mit dieser Voraussetzung und mit den verschiedenen Hypothesen Cauchy's kaum möglich ein Mittel zu construiren, in welchem eine Wellenbewegung sich *ohne Spur* von longitudinalen Schwingungen fortpflanzen könnte. Ueberzeugt davon, dafs diese Theorie nicht eine wirkliche, sondern nur eine fingirte Erklärung eben der Eigenthümlichkeit des Lichtes, der transversalen Schwingungen, geben kann, hatte ich schon früher die Aufmerksamkeit darauf hingelenkt, dafs veränderliche elektrische Ströme, welche in geschlossenen Leitern Ströme induciren, die mit den ursprünglichen parallel gehen, den Schwingungen des Lichts, die gewissermafsen auch parallele Schwingungen induciren, ähnlich sind. Da indessen die allgemein angenommenen und durch Ver-

suche bestätigten Gesetze für die Inductionsströme nicht unmittelbar zu dem erwarteten Resultate führten, blieb die Frage übrig, ob es nicht möglich wäre, die angenommenen Gesetze in solcher Weise zu modificiren, dafs sie sowohl die Versuche, auf welche sie sich stützen, als auch die Erscheinungen, die der Lichtlehre angehören, umfassen könnten.

Kirchhoff hat (Pogg. Ann. Bd. 102) die Gesetze für die Bewegung der Elektricität in den Körpern mit constantem Leitungsvermögen durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\left.\begin{aligned} u &= -2k\left(\frac{d\Omega}{dx}+\frac{4}{c^2}\frac{dU}{dt}\right)\\ v &= -2k\left(\frac{d\Omega}{dy}+\frac{4}{c^2}\frac{dV}{dt}\right)\\ w &= -2k\left(\frac{d\Omega}{dz}+\frac{4}{c^2}\frac{dW}{dt}\right) \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (1),$$

wo u, v, w die Componenten der elektrischen Stromdichtigkeit im Punkte x, y, z sind, k das constante Leitungsvermögen, c eine Constante, und

$$U = \iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(x-x')\,[u'(x-x')+v'(y-y')+w'(z-z')]$$

$$V = \iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(y-y')\,[u'(x-x')+v'(y-y')+w'(z-z')]$$

$$W = \iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(z-z')\,[u'(x-x')+v'(y-y')+w'(z-z')]$$

$$\Omega = \iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}\varepsilon' + \int \frac{ds'}{r}\varepsilon',$$

worin u', v', w' die Componenten der Stromdichtigkeit im Punkte x', y', z' sind, ε' die Dichtigkeit der freien Elektricität in diesem Punkte, ε' die Dichtigkeit auf dem Oberflächenelement dS und r der Abstand zwischen den Punkten x, y, z und x', y', z'.

Diese Formeln drücken aus, dafs die Componenten der elektromotorischen Kraft in x, y, z, die dem Ohm'schen Gesetze zufolge $\frac{u}{k}$, $\frac{v}{k}$, $\frac{w}{k}$ sind, eine Summe zweier elek-

trolmotorischen Kraftcomponenten sind: die eine von der vertheilenden Wirkung der freien Elektricität, die andere von der inducirenden, durch das Weber'sche Gesetz bestimmte, Wirkung der variablen Stromintensitäten in allen Elementen des Körpers herrührend.

Ferner hat Kirchhoff die Relationen zwischen den Stromcomponenten und der freien Elektricität durch die zwei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{du}{dx}+\frac{dv}{dy}+\frac{dw}{dz} &= -\tfrac{1}{2}\frac{de}{dt} \\ u\cos\lambda+v\cos\mu+w\cos\nu &= -\tfrac{1}{2}\frac{de}{dt} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (2)$$

ausgedrückt, worin λ, μ, ν die Winkel sind, die die nach innen gerichtete Normale der Oberfläche mit den Coordinatenaxen macht.

Es ist nun sogleich einleuchtend, dafs die Gleichungen (1), die in völlig empirischer Weise hergeleitet sind, nicht nothwendig der exacte Ausdruck des wirklichen Gesetzes sind, und es wird immer erlaubt seyn, mehrere Glieder zuzufügen oder den Gleichungen eine andere Form zu geben, so lange nur diese Aenderungen keinen merklichen Einfluss auf die Resultate, die durch Versuche constatirt sind, bekommen können. Wir werden daher damit anfangen, die zwei Glieder auf der rechten Seite der Gleichungen (1) als *die ersten Glieder einer Reihenentwickelung* zu betrachten.

Es sey durch die Gleichung

$$\overline{\Omega}=\iiint\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}\,\varepsilon'\left(t-\frac{r}{a}\right)+\int\frac{ds'}{r}\,e'\left(t-\frac{r}{a}\right)$$

eine neue Function $\overline{\Omega}$ definirt, in der durch die Bezeichnungen $\varepsilon'\left(t-\frac{r}{a}\right)$ und $e'\left(t-\frac{r}{a}\right)$, wo a eine Constante ist, ausgedrückt werden soll, dafs diese dieselben Functionen von $t-\frac{r}{a}$ sind, wie ε' und e' von t in dem oben benutzten Ausdrucke Ω. Durch Reihenentwickelung hat man nun:

$$\varepsilon'\left(t-\frac{r}{a}\right)=\varepsilon'-\frac{d\varepsilon'}{dt}\cdot\frac{r}{a}+\frac{d^2\varepsilon'}{dt^2}\cdot\frac{r^2}{h^2}\cdot\frac{1}{1.2}-\ldots$$

$$e'\left(t-\frac{r}{a}\right)=e'-\frac{de'}{dt}\cdot\frac{r}{a}+\frac{d^2e'}{dt^2}\cdot\frac{r^2}{a^2}\cdot\frac{1}{1.2}-\ldots$$

welche Reihen in obige Gleichung eingesetzt werden, worauf diese in Bezug auf x differentiirt wird. Man erhält in dieser Weise:

$$\frac{d\bar{\Omega}}{dx} = \frac{d\Omega}{dx} + \frac{1}{2a^2}\frac{d}{dt^2}\Big[\iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}(x-x')\,\varepsilon' + \int \frac{dz'}{r}(x-x')\,\sigma'\Big] - \ldots$$

und werden in diesem Ausdrucke für $\frac{d\varepsilon'}{dt}$ und $\frac{d\sigma'}{dt}$ die durch die Gleichungen (2) gegebenen Werthe substituirt, so bekommt man durch theilweise Integration:

$$\frac{d\bar{\Omega}}{dx} = \frac{d\Omega}{dx} - \frac{1}{a^2}\frac{d}{dt}\iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}u' + \frac{1}{a^2}\frac{dU}{dt} - \ldots, \quad \ldots (3),$$

indem hier U mit der früheren Bedeutung eingeführt ist. Man wird folglich auch setzen können:

$$\frac{d\bar{\Omega}}{dx} + \frac{1}{a^2}\frac{d}{dt}\iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}u'\left(t-\frac{r}{a}\right) = \frac{d\Omega}{dx} + \frac{1}{a^2}\frac{dU}{dt} \quad \ldots \quad (4)$$

worin durch $u'\left(t-\frac{r}{a}\right)$ bezeichnet wird, dafs u' hier eine Function ist von $t-\frac{r}{a}$, anstatt von t allein.

Die rechte Seite dieser letzten Gleichung ist eine Reihe, von welcher nur die beiden ersten Glieder beibehalten sind und deren folgende Glieder nach steigenden Potenzen von $\frac{r}{a}$ fortgehen. Wird $a = \frac{c}{2}$ angenommen, so werden diese beiden Glieder dieselben werden, wie der Ausdruck zwischen den Parenthesen in der ersten der Gleichung (4); nun aber ist, nach der Bestimmung Weber's,

$$c = 59320 \text{ Meilen},$$

während der gröfste Werth von r in den Versuchen nur wenige Fufse überstiegen hat, weshalb also $\frac{r}{a}$ eine völlig verschwindende kleine Gröfse ist. Die nachfolgenden Glieder der obigen Reihe werden daher überall völlig unmerklich werden, falls nur die Differentialquotienten der Stromcomponenten von der zweiten und höheren Ordnung in Bezug auf die Zeit, die hier auch eingeht, nicht sehr grofs werden.

Die Gleichungen für die Fortpflanzung der Elektricität bleiben also den Versuchen gegenüber, auf welche sie sich stützen, eben so gültig wie die Gleichungen (1), wenn denselben durch Hülfe der Gleichung (4) und der zwei anderen hiermit analogen Gleichungen die folgende Form gegeben wird:

$$\left.\begin{aligned} u &= -2k\left(\frac{d\bar{\Omega}}{dx}+\frac{4}{c^2}\frac{d\alpha}{dt}\right)\\ v &= -2k\left(\frac{d\bar{\Omega}}{dy}+\frac{4}{c^2}\frac{d\beta}{dt}\right)\\ w &= -2k\left(\frac{d\bar{\Omega}}{dz}+\frac{4}{c^2}\frac{d\gamma}{dt}\right)\end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (A)$$

wo der Kürze wegen

$$\alpha = \iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}\, u'\left(t-\frac{r}{a}\right),$$

$$\beta = \iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}\, v'\left(t-\frac{r}{a}\right),$$

$$\gamma = \iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}\, w'\left(t-\frac{r}{a}\right),$$

gesetzt ist.

Diese Gleichungen unterscheiden sich dadurch von den Gleichungen (1), dafs sie statt U, V, W die etwas weniger zusammengesetzten Glieder α, β, γ enthalten, und aufserdem drücken sie aus, dafs die ganze Wirksamkeit, die von der freien Elektricität und den elektrischen Strömen ausgeht, *Zeit gebraucht um sich fortzupflanzen*, eine Annahme, die der Wissenschaft nicht fremd ist und schon an und für sich eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich haben dürfte. Es hängt nämlich, den gefundenen Formeln zufolge, die Wirkung im Punkte x, y, z in dem Momente t nicht von dem *gleichzeitigen* Zustande im Punkte x', y', z' ab, sondern von dem Zustande wie er war im Momente $t-\frac{r}{a}$, das heifst, ist so viel Zeit voraus, als gebraucht wird, um den Abstand r mit der constanten Geschwindigkeit a zurückzulegen.

Die in die Gleichungen (A) eingehende Constante a hätte nach dem Vorhergehenden gleich $\frac{c}{2}$ seyn sollen; es wird

sich aber durch nähere Untersuchung zeigen, dafs auch andere Werthe möglich sind. Es kann nämlich die erste Gleichung (*A*) auch in folgender Weise geschrieben werden:

$$u = -2k\left(\frac{d\Omega}{dx} + \left(\frac{4}{c^2} - \frac{1}{a^2}\right)\frac{d}{dt}\iiint\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}u' + \frac{1}{a^2}\frac{dU}{dt}\cdots\right),$$

welcher Ausdruck uns für $a = \frac{c}{2}$ zu der ersten Gleichung (1) zurückführt, während er, wenn a unendlich grofs angenommen wird, gerade diejenige Form bekommen würde, die aus der elektrodynamischen Theorie Neumann's resultiren würde. Da indessen auch diese Theorie mit der Erfahrung übereinstimmt, so ist einleuchtend, dafs a nicht durch diese bestimmt ist und vorläufig als eine unbestimmte Gröfse betrachtet werden mufs. Doch mufs dieselbe sehr grofs, von derselben Ordnung wie c, seyn, damit es erlaubt sey, die folgenden Glieder der Reihe als verschwindend klein zu betrachten. Wird zum Beispiel $a = \frac{c}{\sqrt{2}}$ angenommen, so wird die obige Gleichung ein mittleres Resultat der beiden Theorien Weber's und Neumann's darstellen.

Es wird nun nothwendig, auf anderem Wege eine Bestimmung dieser unbestimmten Constanten zu erlangen und, wenn möglich, zugleich eine Bestätigung oder Correction der gefundenen Resultate zu suchen. Man könnte es dann versuchen, ob es nicht möglich wäre, namentlich durch Benutzung der in den Formeln gegebenen Andeutung, dafs die elektrischen Wirkungen Zeit brauchen um sich fortzupflanzen, eine wahrscheinliche Hypothese von der Wirkungsweise der dynamischen Elektricität zu finden, wodurch man ähnliche Resultate wie die gefundenen erreichen könnte. Ich habe indessen gefunden, dafs dieses auf *mehrere* Weisen geschehen kann; allein hierdurch verliert diese Methode völlig an Werth, da deren Bedeutung allein davon abhängen würde, dafs man eine Hypothese finden könnte, die an und für sich wahrscheinlicher als alle anderen wäre. Nach sorgfältiger Untersuchung dieses Punktes habe ich es daher völlig aufgegeben, hier wie anderswo irgend eine Ausbeute aus

physischen Hypothesen zu erlangen, und es bleibt daher nur übrig, aus den gefundenen Resultaten die Consequenzen zu entwickeln und nachzusehen, ob nicht in diesen eine Anleitung zur Beantwortung der Frage liege.

Für eine beliebige Function φ hat man, wenn der Punkt x, y, z innerhalb der Gränzen des Integrals liegt,

$$\left(\Delta_2 - \frac{d^2}{a^2 dt^2}\right)\iiint \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}\,\varphi\left(t - \frac{r}{a},\ x',\ y',\ z'\right) = -4\pi\varphi(t,\ x,\ y,\ z) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wo

$$\Delta_2 \text{ statt } \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

geschrieben ist. Der Beweis dieses Satzes, der übrigens ohne Schwierigkeit eingesehen werden kann, findet sich in meiner Abhandlung in Crelle's Journ. Bd. 58. Durch Hülfe desselben werden die Gleichungen (A) in die folgenden Differentialgleichungen transformirt:

$$\Delta_2 u - \frac{1}{a^2}\frac{d^2u}{dt^2} = 8\pi k\left(\frac{de}{dx} + \frac{4}{c^2}\frac{dw}{dt}\right)$$

$$\Delta_2 v - \frac{1}{a^2}\frac{d^2v}{dt^2} = 8\pi k\left(\frac{de}{dy} + \frac{4}{c^2}\frac{dv}{dt}\right)$$

$$\Delta_2 w - \frac{1}{a^2}\frac{d^2w}{dt^2} = 8\pi k\left(\frac{de}{dz} + \frac{4}{c^2}\frac{dw}{dt}\right),$$

woran sich nach (2) die Gleichung

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = -\frac{1}{3}\frac{de}{dt}$$

anschliefst.

Diese Gleichungen werden zum Beispiel durch

$$u = e^{-hz}\cos p(\omega t - z),\ v = 0,\ w = 0 \quad . \quad . \quad (6)$$

befriedigt, wo h, p, ω Constanten sind, zwischen welchen man die beiden Relationen bekommt:

$$h^2 a^2 = p^2(a^2 - \omega^2) \text{ und } hc^2 = 16\pi k\omega \quad . \quad . \quad (7)$$

Aus dieser nur vorläufigen Behandlung der Gleichungen (A) ist nun ersichtlich, dafs *periodische* elektrische Ströme möglich sind, dafs solche sich wie eine *Wellenbewegung* mit der Geschwindigkeit ω fortpflanzen, und, wie das Licht, Schwingungen ausführen, die *winkelrecht* auf der Richtung der Fortpflanzung stehen. Nehmen wir deswegen an, dafs

die Schwingungen des Lichtes selbst elektrische Ströme sind, so drückt ω die Geschwindigkeit des Lichtes aus, während a die Geschwindigkeit ist, mit der sich die elektrische Wirkung durch den Raum fortpflanzt. Es ist ferner aus den letzteren Gleichungen ersichtlich, dafs, wenn die elektrische Leitungsfähigkeit k des Körpers sehr klein ist, die beiden Geschwindigkeiten einander gleich zu werden streben.

Die Geschwindigkeit, mit der in den Weber'schen elektrodynamischen Versuchen die elektrische Fernwirkung sich von einem Leiter bis zum anderen durch die Luft fortgepflanzt hat, ist nach diesem Resultate dieselbe, wie die Geschwindigkeit des Lichts in der Luft. Nun ist nach der Bestimmung Weber's $c = 59320$ Meilen und also ist

$$\frac{c}{\sqrt{2}} = 41950 \text{ Meilen},$$

eine Gröfse die in merklicher Weise mit den verschiedenen Bestimmungen der Geschwindigkeit des Lichts übereinstimmt, indem dieselben sowohl oberhalb als unterhalb jenes Werthes liegen in solcher Weise, dafs man sogar diesen als eine neue Bestimmung der Geschwindigkeit des Lichts betrachten kann, die jeder anderen an Genauigkeit nicht nachzustehen scheint. Wir haben also einigen Grund $a = \frac{c}{\sqrt{2}}$ anzunehmen, und wird nun dieser Werth $a\sqrt{2}$ für c in die Gleichungen (*A*) eingesetzt, so bestätigt sich die Richtigkeit dieser Annahme dadurch, dafs die Gleichungen jetzt eine sehr einfache Form annehmen und gerade zu denselben Differentialgleichungen führen, die ich früher für die Schwingungen des Lichts abgeleitet habe, mit Hinzufügung nur eines einzigen Gliedes.

Man hat nämlich, den Gleichungen (2) zufolge:

$$\frac{d\varepsilon'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{dt} = -2\left[\frac{\partial u'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{\partial x'} + \frac{\partial v'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{\partial y'} + \frac{\partial w'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{\partial z'}\right],$$

wo die Differentiationen im Bezug auf x', y', und z' in solcher Weise partial ausgeführt werden müssen, dafs r als constant betrachtet wird, und

$$\frac{de'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{dt} = -2\Big[u'\left(t-\frac{r}{a}\right)\cos\lambda + v'\left(t-\frac{r}{a}\right)\cos\mu + w'\left(t-\frac{r}{a}\right)\cos\nu\Big].$$

Werden diese Werthe in

$$\frac{d\overline{\Omega}}{dt} = \int\int\int \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}\,\frac{de'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{dt} + \int \frac{ds'}{r}\,\frac{de'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{dt}$$

eingesetzt, so wird durch theilweise Integration und Einführung der Bezeichnungen α, β, γ, erhalten

$$\frac{d\overline{\Omega}}{dt} = -2\left(\frac{d\alpha}{dx}+\frac{d\beta}{dy}+\frac{d\gamma}{dz}\right).$$

Ferner ist nach (5):

$$\frac{1}{a^2}\,\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \Delta_2\alpha + 4\pi u$$

und analog für β und γ. Werden nun diese Werthe in die Gleichungen (A) eingesetzt, nachdem dieselbe in Bezug auf t differentiirt ist, und wird $c = a\sqrt{2}$ gesetzt, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{4k}\,\frac{du}{dt} + 4\pi u &= \frac{d}{dz}\left(\frac{d\gamma}{dx}-\frac{d\alpha}{dz}\right) - \frac{d}{dy}\left(\frac{d\alpha}{dy}-\frac{d\beta}{dx}\right)\\
\frac{1}{4k}\,\frac{dv}{dt} + 4\pi v &= \frac{d}{dx}\left(\frac{d\alpha}{dy}-\frac{d\beta}{dx}\right) - \frac{d}{dz}\left(\frac{d\beta}{dz}-\frac{d\gamma}{dy}\right)\\
\frac{1}{4k}\,\frac{dw}{dt} + 4\pi w &= \frac{d}{dy}\left(\frac{d\beta}{dz}-\frac{d\gamma}{dy}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{d\gamma}{dx}-\frac{d\alpha}{dz}\right)
\end{aligned}\right\} \quad (8).$$

Aufserdem erhält man unmittelbar aus den Gleichungen (A):

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dv}{dz}-\frac{dw}{dy} &= -\frac{4k}{a^2}\,\frac{d}{dt}\left(\frac{d\beta}{dz}-\frac{d\gamma}{dy}\right)\\
\frac{dw}{dx}-\frac{du}{dz} &= -\frac{4k}{a^2}\,\frac{d}{dt}\left(\frac{d\gamma}{dx}-\frac{d\alpha}{dz}\right)\\
\frac{du}{dy}-\frac{dv}{dx} &= -\frac{4k}{a^2}\,\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dy}-\frac{d\beta}{dx}\right)
\end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (9),$$

durch welche Gleichungen man α, β und γ aus den vorherstehenden Gleichungen (8), nachdem dieselben in Bezug auf t differentiirt sind, eliminiren kann. In dieser Weise werden die folgenden Gleichungen erhalten:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d}{dy}\left(\frac{du}{dy}-\frac{dv}{dx}\right)-\frac{d}{dz}\left(\frac{dw}{dx}-\frac{du}{dz}\right)&=\frac{1}{a^2}\frac{d^2u}{dt^2}+\frac{16\pi k}{a^2}\frac{du}{dt}\\
\frac{d}{dz}\left(\frac{dv}{dz}-\frac{dw}{dy}\right)-\frac{d}{dx}\left(\frac{du}{dy}-\frac{dv}{dx}\right)&=\frac{1}{a^2}\frac{d^2v}{dt^2}+\frac{16\pi k}{a^2}\frac{dv}{dt}\\
\frac{d}{dx}\left(\frac{dw}{dx}-\frac{du}{dz}\right)-\frac{d}{dy}\left(\frac{dv}{dz}-\frac{dw}{dy}\right)&=\frac{1}{a^2}\frac{d^2w}{dt}+\frac{16\pi k}{a^2}\frac{dw}{dt}
\end{aligned}\right\}\quad (B).$$

Diese Gleichungen für die elektrischen Stromcomponenten stimmen nun völlig mit denjenigen überein, die ich früher (Pogg. Ann. Bd. 121) für die Lichtcomponenten gefunden habe, bis auf das letzte Glied, worin die elektrische Leitungsfähigkeit k eingeht. Dieses Glied zeigt eine Absorption an, die um so gröfser seyn wird, je gröfser die elektrische Leitungsfähigkeit ist, und die durch die Constante h in den Gleichungen (6) bestimmt ist, wenn in diesen $c = a\sqrt{2}$ gesetzt wird.

Ist k *sehr grofs* gegen pa, so geben die Gleichungen (7):

$$h = p = \frac{2\pi}{\lambda},$$

wenn λ die Wellenlänge des Lichts bedeutet, woraus folgt, dafs die Amplitude eines Lichtstrahls, der zum Beispiel durch eine Schicht eines guten Elektricitätsleiters von der Dicke einer halben Wellenlänge gegangen ist, zufolge (6) e^{π} mal verkleinert ist, und die Intensität, dem Quadrate der Amplitude proportional gerechnet, $e^{2\pi}$ oder 535 Male. Es wird dieses der Fall für alle Metalle seyn, indem die Leitungsfähigkeit des Kupfers, nach Weber, $\frac{1}{274100}$ nach magnetischem Maafse ist, wenn Millimeter und Secunde als Einheit der Länge und der Zeit genommen werden, und folglich $\frac{c^2}{8}\cdot\frac{1}{274100}$ oder $283433\,.\,a$ nach mechanischem Maafse, eine Gröfse, die gegen $\frac{2\pi}{\lambda}a$ grofs ist. Es ist indessen einleuchtend, dafs dieses Resultat nur als näherungsweise richtig betrachtet werden kann, namentlich deswegen, weil eine völlig constante Leitungsfähigkeit vorausgesetzt wird, eine Homogenität also, die in der Wirklichkeit nicht da ist. Dagegen ist das Hauptresultat, dafs nämlich *alle guten Leiter der Elektricität die Lichtstrahlen in hohem Grade absorbiren*,

bekanntlich mit der Erfahrung in merklicher Uebereinstimmung.

Wenn die elektrische Leitungsfähigkeit *sehr klein* ist, so geben die Gleichungen (7):

$$h = 8\pi \frac{k}{a}.$$

Nun hat man für Kupfer, dessen Leitungsfähigkeit oben angegeben ist, $\frac{k}{a} = 283433$ gefunden, allein für alle durchsichtigen Körper ist bekanntlich die Leitungsfähigkeit millionenmal kleiner als diejenige des Kupfers, und werden namentlich die flüssigen Körper ausgenommen, wo die chemische Wirksamkeit und die Beweglichkeit der Theilchen einen so grofsen Einfluſs auf die Bestimmung der eigentlichen Leitungsfähigkeit bekommen, daſs dieselbe in den Wirklichkeit unmöglich wird, so finden wir, daſs die Leitungsfähigkeit aller anderen durchsichtigen Körper *so viele* millionenmal kleiner ist als diejenige der Metalle, daſs hier der Absorptionscoëfficient h, sowie das letzte Glied der Gleichungen (B), verschwinden wird, wodurch also die letzteren mit den Gleichungen des Lichts völlig identisch werden. So wie wir also aus der guten Leitungsfähigkeit der Metalle auf ihre Undurchsichtigkeit schlieſsen können, so können wir auch aus der sehr geringen Durchsichtigkeit eines Körpers folgern, daſs derselbe ein gegen die Metalle *äuſserst schlechter Leiter* des elektrischen Stromes ist, ein Resultat, das die Erfahrung auch völlig bestätigt hat.

Die aus den Gleichungen (B) resultirenden periodischen Schwingungen sind transversal, und wenn auch das h enthaltene Glied beibehalten wird, werden longitudinale Schwingungen nicht möglich seyn. Durch Differentiation der respectiven drei Gleichungen (8) in Bezug auf x, y und z und Addition erhält man

$$\frac{d\theta}{dt} + 16\pi h\theta = 0,$$

wenn

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = \theta.$$

gesetzt wird. Es ist hieraus ersichtlich, dafs θ keine periodische Function von der Zeit seyn kann, woraus dann folgt, dafs longitudinale Schwingungen nicht stattfinden können. Da ferner diese Gleichung zeigt, dafs der Werth von θ mit wachsender Zeit abnimmt und von den Componenten aller umgebenden Punkte unabhängig ist, so ist man genöthigt allgemein $\theta = 0$ anzunehmen, woraus dann wieder e folgt, da

$$\theta = -\tfrac{1}{4\pi}\frac{de}{dt}$$

ist, dafs im Innern eines Körpers mit constanter Leitungsfähigkeit keine Entwickelung freier Elektricität möglich ist. Es weicht dieses Resultat von demjenigen ab, das Kirchhoff aus den ursprünglichen Gleichungen (1) abgeleitet hat, nämlich dafs sich im Allgemeinen im Innern eines Leiters freie Elektricität befindet; allein es wird jedenfalls aus der ganzen gegenwärtigen Untersuchung hervorleuchten müssen, dafs dieser Schlufs nicht mit irgend einer Zuverlässigkeit gezogen werden kann.

Nachdem es also bewiesen ist, dafs man aus den Gleichungen (A), welche die mit der Erfahrung übereinstimmenden Gesetze der elektrischen Ströme enthalten, die Differentialgleichungen (B) ableiten kann, welche zeigen, dafs die elektrischen Ströme sich in jeder Beziehung wie die Schwingungen des Lichts verhalten, kann es Frage werden, ob man auch umgekehrt aus den bekannten Gesetzen des Lichtes die Gesetze der elektrischen Ströme ableiten könne. Ich werde nun zeigen, dafs dieses in der That möglich ist, in der Weise, dafs man die Gleichungen (A) aus den Gleichungen (B) wieder herleiten kann, wenn man den letzteren die Bedingungen hinzufügt, die an der Gränze des Körpers erfüllt werden müssen und die man zu kennen genöthigt ist, um aus den Differentialgleichungen solche andere, die gewissermafsen deren Integrale sind, herzuleiten. Es wird sich zugleich zeigen, dafs diese Gränzbedingungen gerade dieselben sind, die ich früher (Pogg. Ann. Bd. 118, S. 126) für die Componenten des Lichts gefunden habe,

so dafs wir also zu dieser Rechnung keine andere Voraussetzungen zu machen brauchen, als gerade diejenigen, die uns die Lehre des Lichts selbst giebt.

Für ein Oberflächenelement des Körpers, das senkrecht gegen die Axe der x ist, habe ich am angeführten Orte gefunden, dafs die Gröfsen

$$u,\ v,\ \frac{du}{dy} - \frac{dv}{dx},\ \frac{dw}{dx} - \frac{du}{dz},$$

an den beiden Seiten des Elementes gleich grofs sind, und es werden hieraus die Gränzbedingungen für alle anderen Elemente der Oberfläche gefunden werden können, weil die Richtung der Coordinatenaxen willkürlich gewählt ist. Diese Bedingungen sind aus den gefundenen Differentialgleichungen der Lichtcomponenten abgeleitet, was hier möglich war, weil sie für alle heterogenen Mittel allgemein gültig waren, und sie verbleiben dieselben auch nachdem zu den Gleichungen, was sich jetzt als nothwendig zeigt, die Glieder aus den Gleichungen (B), die den Factor k enthalten, hinzugefügt sind.

Für einen Körper mit constanter Leitungsfähigkeit, der von absoluten Nichtleitern, gleichgültig, ob solche in der Wirklichkeit existiren oder nicht, umgeben ist, werden die obengenannten Gröfsen Null an der Gränze des Körpers, indem jeder elektrische Strom in der ganzen isolirenden Fläche, die den Körper begränzt, unmöglich ist.

Wir führen nun in die Gleichungen (B) statt u, v, w, x, y, z die markirten Bezeichnungen u', v', w', x', y', z' ein, und zunächst denken wir uns $t - \frac{r}{a}$ anstatt t eingesetzt, wo r den Abstand eines festen Punktes x, y, z des Körpers von dem Punkte x', y', z' bezeichnet. Die Gleichungen werden so geändert gültig bleiben, wenn nur die an der linken Seite angegebenen Differentiationen in solcher Weise als partial betrachtet werden, dafs sie nicht in Bezug auf r ausgeführt werden. Nachher wird an beiden Seiten mit $\frac{dx'dy'dz'}{r}$ multiplicirt und die Gleichungen werden über

den ganzen Raum des Körpers integrirt. Durch theilweise Integration wird denn zum Beispiel das erste Glied der ersten Gleichung mit den früheren Bezeichnungen:

$$\int\int\int \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}\,\frac{\partial^2 u'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{\partial y'^2} = -\int \frac{ds'}{r}\,\frac{\partial u'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{\partial y'}\cos\mu + \frac{d}{dy}\int\int\int \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r}\,\frac{\partial u'\left(t-\frac{r}{a}\right)}{\partial y'},$$

wo das letzte Glied bei wiederholter theilweiser Integration in

$$-\frac{d}{dy}\int \frac{ds'}{r}u'\left(t-\frac{r}{a}\right)\cos\mu + \frac{d^2\alpha}{dy^2}$$

übergeht.

Werden nun alle Glieder der linken Seite der betrachteten Gleichung in derselben Weise behandelt, so wird man finden, dafs man, wenn alle Integrale in Bezug auf die Oberfläche des Körpers verschwinden sollen, haben müfste:

$$\left(\frac{du'}{dy'}-\frac{dv'}{dx'}\right)\cos\mu - \left(\frac{dw'}{dx'}-\frac{du'}{dz'}\right)\cos\nu = 0$$

$$u'\cos\mu - v'\cos\lambda = 0,\quad u'\cos\nu - w'\cos\lambda = 0,$$

in welche Gleichungen wir uns wieder t anstatt $t-\frac{r}{a}$ eingeführt denken, was erlaubt ist, weil die Gleichungen für alle Werthe von t gültig sind und die Differentiationen nicht in Bezug auf r ausgeführt werden sollen.

Für ein Element senkrecht gegen die x-Axe, also für

$$\cos\mu = 0,\quad \cos\nu = 0,$$

geben diese Gleichungen

$$v' = 0 \text{ und } w' = 0,$$

und die entsprechenden Gleichungen, die aus den zwei anderen Gleichungen (B) erhalten werden, und aus den obigen Gleichungen durch Vertauschung der Buchstaben abgeleitet werden können, geben

$$\frac{du'}{dy'}-\frac{dv'}{dx'} = 0 \text{ und } \frac{dw'}{dx'}-\frac{du'}{dz'} = 0.$$

Man mufs also, wenn die Integrale in Bezug auf die Oberfläche des Körpers verschwinden sollen, für ein Ele-

ment senkrecht gegen die x-Axe gerade dieselben Bedingungen haben, die aus der Theorie des Lichts für dieses Element hergeleitet werden, und da die Richtung der Axen willkührlich gewählt ist, mufs *dasselbe* für *alle* Oberflächenelemente des Körpers gelten.

Indem also bei Annahme dieser Gränzbedingungen die Integrale der Oberfläche verschwinden, wird sich durch die angegebene Rechnung aus der ersten Gleichung (*B*) ergeben:

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{d\alpha}{dy}-\frac{d\beta}{dx}\right)-\frac{d}{dz}\left(\frac{d\gamma}{dx}-\frac{d\alpha}{dz}\right)=\frac{1}{a^2}\frac{d^2\alpha}{dt^2}+\frac{16\pi k}{a^2}\frac{d\alpha}{dt}.$$

Wird hier, in Uebereinstimmung mit der frühern Bezeichnung,

$$\frac{d\alpha}{dx}+\frac{d\beta}{dy}+\frac{d\gamma}{dz}=-\tfrac{1}{2}\frac{d\bar{\Omega}}{dt}$$

gesetzt, und ferner an der rechten Seite, dem allgemeinen Satze (5) zufolge,

$$\frac{1}{a^2}\frac{d^2\alpha}{dt^2}=\Delta_2\alpha+4\pi u,$$

so erhält die Gleichung die Form:

$$\tfrac{1}{2}\frac{d^2\bar{\Omega}}{dx\,dt}=4\pi u+\frac{16\pi k}{a^2}\frac{d\alpha}{dt}.$$

Dieser analog ergeben die zwei anderen Gleichungen (*B*)

$$\tfrac{1}{2}\frac{d^2\bar{\Omega}}{dy\,dt}=4\pi v+\frac{16\pi k}{a^2}\frac{d\beta}{dt},$$

$$\tfrac{1}{2}\frac{d^2\bar{\Omega}}{dz\,dt}=4\pi w+\frac{16\pi k}{a^2}\frac{d\gamma}{dt},$$

aus welchen letzteren durch Elimination von $\bar{\Omega}$:

$$\frac{dv}{dz}-\frac{dw}{dy}=-\frac{4k}{a^2}\frac{d}{dt}\left(\frac{d\beta}{dz}-\frac{d\gamma}{dy}\right)$$

erhalten wird, eine Gleichung, die mit der ersten Gleichung (9) identisch ist, so wie auch die beiden anderen in entsprechender Weise gebildet werden können.

Werden nun durch Hülfe dieser Gleichungen $\frac{dv}{dz}-\frac{dw}{dy}$, $\frac{dw}{dx}-\frac{du}{dz}$, $\frac{du}{dy}-\frac{dv}{dx}$ aus den Gleichungen (*B*) eliminirt, so wird die erste von diesen, nach Integration in Bezug auf t, geben

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{d\alpha}{dy}-\frac{d\beta}{dx}\right)-\frac{d}{dz}\left(\frac{d\gamma}{dx}-\frac{d\alpha}{dz}\right)=-\frac{1}{4k}\frac{du}{dt}-4\pi u,$$

die mit der ersten Gleichung (8) identisch ist; und wird hier das letzte Glied, nach (5),

$$-4\pi u=\Delta_2\alpha-\frac{1}{a^2}\frac{d^2\alpha}{dt^2}$$

gesetzt, und die Bezeichnung $\overline{\Omega}$ eingeführt, so ergiebt sich nach abermaliger Integration in Bezug auf t

$$u=-2k\left(\frac{d\overline{\Omega}}{dx}+\frac{2}{a^2}\frac{d\alpha}{dt}\right).$$

Da wir $a\sqrt{2}=c$ haben, so sind wir also zu der ersten Gleichung (A) zurückgekommen, und die beiden anderen können durch Analogie aus dieser abgeleitet werden. Die Constanten, welche bei den zwei Integrationen in Bezug auf t hätten hinzugefügt werden sollen, sind hier weggelassen, weil es einleuchtet, dafs solche arbiträre Constanten hier keine Bedeutung haben würden.

Dieses Resultat ist ein neuer Beweis für die Identität der Schwingungen des Lichts mit den elektrischen Strömen, denn es ist jetzt ersichtlich, dafs nicht allein die Gesetze des Lichts aus denjenigen der elektrischen Ströme abgeleitet werden können, sondern auch dafs man den umgekehrten Weg gehen kann, wenn gerade dieselben Gränzbedingungen, die die Theorie des Lichts erfordert, hinzugefügt werden. Man wird demnach in den Stand gesetzt, sowohl die vertheilende Wirkung der freien Elektricität, diese letztere durch die Kirchhoff'schen Gleichungen (2) definirt, als die inducirende Wirkung der variablen elektrischen Ströme, welche beide Theile in den Gleichungen (A) enthalten sind, durch Rechnung allein abzuleiten, indem man blofs von denjenigen Thatsachen ausgeht, die nöthig sind, um die Gesetze des Lichts herzuleiten, und nachher den gefundenen Differentialgleichungen zwischen den sogenannten Lichtcomponenten ein einzelnes Glied hinzufügt. Dieses Glied drückt dabei die Absorption des Lichtes der guten Elektricitätsleiter in correcter Weise aus, und verschwindet für die vollkommen durchsichtigen Körper.

Ohne hier näher eingehen zu wollen auf die Consequenzen der gewonnenen Resultate, die uns offenbar einen Schritt weiter führen zur Durchführung des Gedankens an die Einheit der Kräfte, und ferneren Untersuchungen ein neues Feld eröffnen, werde ich schliefslich die Aufmerksamkeit darauf hinlenken, welche Schlüsse wir jetzt in Bezug auf die Wirkungsweise der Elektricität mit einiger Wahrscheinlichkeit machen können, und wie wir den physischen Hypothesen über das Licht gegenüber gestellt werden.

Wollte man es versuchen, die Gesetze der elektrischen Ströme in solcher Weise darzustellen, dafs sie allgemein für beliebige *heterogene* Körper, und nicht allein für homogene Körper mit constanter Leitungsfähigkeit, gültig würden, so scheint dieses am nächsten dadurch erreicht werden zu müssen, dafs man von den Differentialgleichungen ausginge, indem man hier a und k als variable Gröfsen betrachtete. Es würde dieses namentlich mit den in der Theorie des Lichts gefundenen allgemeinen Gleichungen für heterogene Mittel in Uebereinstimmung seyn, und ohnedieſs würden alsdann diejenigen Gränzbedingungen, die für homogene Körper erfüllt werden müssen, in den Differentialgleichungen selbst enthalten seyn und aus denselben abgeleitet werden können. Allein auf diese Weise würde man für heterogene Körper eine den Gleichungen (A) entsprechende einfache Form nicht erreichen können, und man müfste alsdann diese als einen, allein für homogene Körper geltenden, speciellen Fall betrachten, während die Differentialgleichungen die ursprünglichen und allgemein gültigen bleiben würden, an welche die physikalische Auslegung sich allein zu halten hätte. Hieraus würde denn der in theoretischer Beziehung wichtige Schlufs resultiren, der auch schon dadurch angedeutet ist, dafs die elektrischen Kräfte Zeit erfordern um sich fortzupflanzen, dafs diese Kräfte nur dem Anschein nach in die Ferne wirken, so wie es aus den Gleichungen (A) hervorgehen würde, wenn man dieselben als die fundamentalen Gleichungen betrachtete, und dafs jede Wirkung der Elektricität und der elektrischen Ströme in

der Wirklichkeit nur von dem elektrischen Zustande der *nächst umgebenden* Elemente abhängt in der Weise, wie es die Differentialgleichungen (*B*) angeben. Dieſs ist bekanntlich eine Annahme, welche schon von Ampère angedeutet und von mehren Physikern, namentlich von Faraday, verfochten worden ist.

Der jetzigen allgemeinen Meinung nach besteht das Licht aus vor- und rückwärts gehenden Bewegungen der Aethertheilchen. Wäre dieses der Fall, so würde also der elektrische Strom eine fortschreitende Bewegung des Aethers seyn in der Richtung des (positiven und negativen) elektrischen Stromes. Allein, dafs dieselben Gleichungen, die die Theorie für die sehr kleinen Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage ableitet, auch für beliebige Verschiebungen gültig bleiben sollten, ist eine Unmöglichkeit, und es geht eben aus dieser ganzen Entwicklung hervor, dafs es dieselben Gleichungen sind, die für beide Fälle gültig sind. Das Licht kann daher nicht Schwingungen von der bisher angenommenen Art seyn, und diese letztere Consequenz der Aethertheorie macht dieselbe unhaltbar.

Dagegen giebt es eine andere Auffassung der Natur der Lichtschwingungen, auf welche ich schon früher (Pogg. Ann. Bd. 118, S. 113) aufmerksam gemacht habe, und die vielleicht jetzt an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Denken wir uns nämlich das Licht als *rotirende* Schwingungen im Innern der Körper um Axen, deren Richtung dieselbe ist wie diejenige, die wir nach der Elasticitätstheorie als Schwingungsrichtung betrachten, so wird der elektrische Strom keine translatorische Bewegung, sondern nur eine in einer Richtung fortgesetzte Rotation, und die Axe der Rotation wird alsdann die Richtung des Stromes. Diese Rotation wird nur in guten Elektricitätsleitern fortdauernd seyn, und die Bewegung sich dann hier in der Richtung der Axe fortpflanzen, während sie in den schlechten Leitern periodisch wird und sich durch das, was wir in der Elektricitätslehre Induction nennen, fortpflanzt, in einer Richtung senkrecht gegen die Rotationsaxe. Es wird bei dieser Auffassung

kaum irgend einen Grund geben, die Hypothese von einem Aether festzuhalten, da man sehr wohl annehmen kann, dafs im sogenannten leeren Raum so viel materieller Stoff enthalten sey, dafs derselbe hinlängliches Substrat für die Bewegung darbiete.

Diese Hypothese über die Natur des Lichts und der elektrischen Ströme wird möglicherweise, so wie die Wissenschaft vorwärts schreitet, entweder eine andere Gestalt annehmen oder vollständig verworfen werden; allein das Resultat der gegenwärtigen Untersuchung, dafs nämlich *die Schwingungen des Lichtes elektrische Ströme sind*, ist ohne Voraussetzung einer physischen Hypothese gewonnen und wird daher von solcher auch unabhängig seyn.

VI. *Ueber die phosphorigsauren Salze; von C. Rammelsberg.*

(Erster Theil.)

H. Davy entdeckte i. J. 1812 das Phosphortrichlorid und die Bildung der phosphorigen Säure aus demselben durch Einwirkung des Wassers, Dulong lehrte sie 1816 im krystallisirten Zustande kennen, und beschrieb im Allgemeinen das Verhalten ihrer Salze, insbesondere deren Löslichkeit. Die ersten analytischen Versuche an phosphorigsauren Salzen verdanken wir aber Berzelius [1]), welcher aus der Zusammensetzung des Phosphortrichlorids den Schlufs zog, dafs der Sauerstoff in der phosphorigen und der Phosphorsäure sich = 3:5 verhalte und so die Annahme H. Davy's, diefs Verhältnifs sey = 1:2, widerlegte, was Letzteren allerdings nicht hinderte, dennoch auf seinem Irrthum zu beharren [2]). Bei jener Gelegenheit nun suchte Berze-

1) *Afhandl. i Fisik, Kemi och Min. IV.* Uebersetzt von Palmsted. Schweigg. J. Bd. 23, S. 153 (1818).

2) *Phil. Transact.* 1818, II. Schweigg. J. Bd. 30, S. 294.

lius die Sättigungscapacität der phosphorigen Säure durch die Analyse des Baryt- und des Bleisalzes zu bestimmen, und fand, dafs der Sauerstoff von Basis und Säure = 2:3 ist, dafs aber beide Salze Wasser enthalten, welches sie bei keiner Temperatur ohne Zersetzung verlieren. Dabei ergab sich im Bleisalz der Sauerstoff der Basis und des Wassers = 2:1, im Barytsalz = 1:1. Auch hat Berzelius nachgewiesen, dafs diese Salze bei der Oxydation sogenannte neutrale Phosphate geben, d. h. solche, in denen der Sauerstoff von Basis und Säure = 2:5 ist.

Fast zehn Jahre später sah sich H. Rose durch seine Untersuchungen über Phosphorwasserstoff auch zu einer Arbeit [1]) über die phosphorigsauren Salze geführt, welche, trotzdem sie hauptsächlich das Verhalten derselben in der Hitze zum Ziel hatte, dennoch bisher die Hauptquelle für die Kenntnifs dieser Salze geblieben ist. Soweit die Analysen reichten, fand sich bestätigt, dafs die durch Fällung entstehenden phosphorigsauren Erd- und Metallsalze übereinstimmend 2 Atome Basis gegen 1 Atom Säure enthalten ($2RO + PO^1$), und dafs sie sämmtlich (aufser etwanigem Krystallwasser) eine gewisse Menge Wasser einschliefsen, ohne welches sie nicht bestehen können, welches aber auch in hoher Temperatur nicht entweicht, sondern zersetzt wird, so dafs sein Sauerstoff das Salz in ein phosphorsaures verwandelt, und der Wasserstoff allein entweicht.

H. Rose bestätigte zugleich die von Berzelius gefundene Verschiedenheit dieses Wassergehalts. Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz enthalten nach ihm *zwei* At. Wasser, $2RO + PO^3 + 2HO$, das Mangan- und das Bleisalz nur *ein* At., $2RO + PO^3 + HO$. Beim Zink- und Zinnoxydulsalz ist das Resultat nicht deutlich, und die grofse Reihe der übrigen Salze hat er überhaupt nicht analysirt. Denn der Hauptzweck seiner Untersuchung war, wie schon gesagt, die Ermittlung des Verhaltens in der Hitze, und in dieser Hinsicht zog er aus seinen zahlreichen Versuchen den Schlufs, dafs die Salze, welche zwei At. Wasser enthalten,

1) Diese Ann. Bd. 9, S. 23, 215.

sich in Pyrophosphate und Wasserstoff zersetzen, diejenigen aber, welche nur ein At. Wasser enthalten, ein basisches Phosphat und ein Gemenge von 1 At. Phosphorwasserstoff und 2 At. Wasserstoff liefern, welches nicht selbstentzündlich ist [1]). Wir übergehen hier die zahlreichen anderweitigen Erfahrungen H. Rose's in diesem Gebiet, welche weiterhin zum Theil anzuführen seyn werden.

Bekanntlich sind die Salze der von Dulong entdeckten unterphosphorigen Säure den phosphorigsauren in vieler Beziehung und namentlich darin ähnlich, dafs auch sie chemisch gebundenes Wasser enthalten. Mehrere von ihnen waren von H Rose analysirt worden, aber auch hier war das Verhalten in der Hitze der Hauptzweck seiner Versuche.

Im J. 1842 machte Würtz eine Abhandlung über die Constitution der unterphosphorigen Säure bekannt [2]), welche hauptsächlich auf den Analysen des Baryt-Kalk- und Bleisalzes fufst, welche 2 At. chemisch gebundenes Wasser enthalten, $RO + PO + 2HO$, von dem bei der Zersetzung der Salze in der Hitze nur ein Theil als Wasser frei wird. Würtz entschied sich für die schon von Dulong angedeutete Ansicht, dafs das Wasser in den Salzen und in der Säure nicht als solches enthalten, sondern dafs die unterphosphorige Säure, die Sauerstoffverbindung eines aus Phosphor und Wasserstoff bestehenden Radicals oder gemäfs der Dulong-Davy'schen Theorie die Wasserstoffverbindung eines ternären Radicals sey.

Gegen diese Ansichten trat H. Rose als Vertheidiger der älteren auf [3]), und hob insbesondere die Analogie mit der phosphorigen Säure hervor.

Etwas später (1845) erschien eine neue Arbeit von Würtz über die Säuren des Phosphors [4]), welche eine grofse Reihe

1) S. auch *Traité complet I*, 525.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 43, S. 318.
3) Diese Ann. Bd. 58, S. 301.
4) *Ann. Chim. Phys. III, Sér. XVI.* Auch Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 58, S. 49.

von Analysen unterphosphorigsaurer Salze enthält, in einem besonderen Abschnitt aber auch die phosphorigsauren Salze behandelt. Wir finden hier die Zusammensetzung der krystallisirten Säure, der Alkalisalze und des Kupfersalzes als neu, des Baryt- und Bleisalzes als Bestätigung der Angaben von Berzelius und H. Rose, besonders aber eine Reihe saurer Salze, die blofs beim Baryt früher schon von H. Rose nachgewiesen waren, nämlich von Kali, Natron, Baryt und Kalk.

Ganz entgegen dem, was die Versuche H. Rose's (und Berzelius's) gelehrt hatten, dafs nämlich viele phosphorigsaure Salze *zwei* Atome chemisch gebundenes Wasser, andere nur *ein* Atom desselben enthalten, und sich demgemäfs bei ihrer Zersetzung in der Hitze verschieden verhalten, behauptet Würtz, dafs die normalen (neutralen) Salze, deren er eine gewisse Anzahl mit ihren Formeln in einer Tabelle zusammenstellt, durchgängig nur ein Atom Wasser enthalten, und so insbesondere das Barytsalz, bei dem das Gegentheil durch Berzelius und durch H. Rose erwiesen war. Es ist auch kein Versuch mitgetheilt, welcher beweisen könnte, dafs diese Chemiker sich geirrt hätten, im Gegentheil sagt Würtz, seine Analysen des phosphorigsauren Baryts (die er jedoch nicht anführt) seyen mit denen H. Rose's im Einklang! Die von ihm PHO^4, $2BaO + HO$ geschriebene Formel enthält das HO als Krystallwasser, welches beim Trocknen fortgeht. Wir werden beim Barytsalz zeigen, wie irrig diese Angaben sind.

Würtz betrachtete mithin die phosphorige Säure nach Art der unterphosphorigen als PHO^4, als zweibasisch, $PHO^4 + 2HO$; er dachte sich die drei Säuren des Phosphors als analoge Verbindungen,

Phosphorsäure	$= PO^5 + 3HO$
phosphorige Säure	$= P(HO^4) + 2HO$
unterphosphorige Säure	$= P(H^2O^3) + HO$,

verschieden also dadurch, dafs O durch H, O^2 durch H^2 ersetzt seyen, und gab ihnen im Sinne der Dulong-Davy'schen Theorie den Ausdruck

$PH^3.O^3$, $PH^3.O^5$, $PH^3.O^4$.

wonach sie gleichviel Wasserstoff enthalten, ihre Sättigungscapacität aber mit dem Sauerstoff zunimmt. H. Rose hat auf diese Abhandlung von Würtz nur wenig erwidert [1]). Er erinnert daran, dafs seine Versuche in der Mehrzahl der phosphorigsauren Salze zwei Atome Wasser gegeben haben, dafs Würtz's Ansicht also unstatthaft sey, indem er schliefslich die angenommene Vertretung des Sauerstoffs durch Wasserstoff bekämpft.

Zwanzig Jahre sind seit diesen Discussionen zwischen ausgezeichneten Chemikern verflossen, der Umfang der Wissenschaft ist in ihrem thatsächlichen Gebiete ein sehr viel gröfserer geworden, vor allem aber haben die Ansichten über gewisse Fundamentalsätze eine durchgreifende Aenderung erfahren. Lange Zeit hindurch war das Gebiet der organischen Chemie allein der Kampfplatz der neuen Ideen, seit Dumas den Begriff der Substitution in die Wissenschaft eingeführt hatte, alle strebsamen Kräfte warfen sich auf diesen Theil, und haben ihn in einer Weise erweitert und umgeformt, welche nothwendig Bewunderung erregen mufs.

Die allgemeinen Grundlagen der jetzigen Anschauungen im Gebiet der organischen Chemie müssen aber für die gesammte Chemie Geltung haben, wenn sie, wie wir glauben, der Wahrheit um einen Schritt näher kommen. Es ist daher jetzt eine wichtige Aufgabe, an die Thatsachen der unorganischen Chemie den Mafsstab der auf dem Felde der organischen entwickelten Theorieen zu legen, und besonders solche Punkte in's Auge zu fassen, welche weiterer Erforschung bedürfen.

Die vorliegende Arbeit soll entscheiden, ob die phosphorigsauren Salze, wie Berzelius und H. Rose gefunden haben, verschiedene Mengen, oder ob sie, wie Würtz angenommen hat, stets eine und dieselbe Menge chemisch gebundenen Wassers enthalten, und die Säure selbst der

1) Diese Ann. Bd. 67, S. 285.

Formel H^3PO^3 entspricht. Ich habe deshalb eine Reihe der wichtigsten Erd- und Metallsalze dargestellt und analysirt. Die Hauptpunkte, um welche es sich handelt, sind 1) das vollständige Trocknen der Salze in einer Temperatur, bei welcher sie ihr Krystallwasser gänzlich verlieren, ohne schon eine anfangende Zersetzung zu erleiden, und 2) die genaue Bestimmung des Metalls im getrockneten Salze.

Beide Aufgaben sind nicht leicht mit wünschenswerther Schärfe zu lösen, und schon Würtz bemerkt sehr richtig, dafs die phosphorigsauren Salze ein weit schwierigeres Feld der Untersuchung darbieten, als die unterphosphorigsauren. Bei ihrer Schwerlöslichkeit weifs man nicht, ob man es mit Gemengen zu thun hat, und ob sie frei von Phosphaten sind. Sie geben das locker gebundene Wasser vollständig erst zwischen 150°—200° oder noch etwas darüber ab, und man hat kein Merkmal, um zu beurtheilen, ob bei 200° schon die Zersetzung beginnt, wenn nicht eine Aenderung der Farbe darauf hindeutet oder Phosphorgeruch sich bemerklich mach. Endlich bedarf es keiner Erörterung, dafs die Metallbestimmung in einem Phosphat oder Pyrophosphat in den meisten Fällen weder einfach noch scharf sich ausführen läfst. Die hierdurch bedingten Differenzen liefsen sich nur durch wiederholte Analysen, durch modificirte Methoden, ausgleichen, und haben den Umfang der Arbeit sehr vergröfsert.

Phosphorigsaurer Baryt.

Berzelius, welcher dieses Salz schon früher analysirt hat[1]), bemerkt, dafs es an der Luft verwittere, doch hat weder er noch H. Rose auf den dadurch angedeuteten Gehalt an Krystallwasser Rücksicht genommen.

Wenn das lufttrockne Salz, welches immer ein feinkrystallinisches Pulver bildet, erwärmt wird, so verliert es am Gewicht, und man bemerkt, dafs nach dem Trocknen bei 100—150° abermals Wasser fortgeht, bis das Gewicht bei

1) A. o. a. O.

200—250° constant wird. Dennoch ist der Gesammtverlust kaum gröfser als 1,5 Proc., und man möchte glauben, dafs er lediglich von mechanisch anhängendem Wasser herrührt.

Ich habe dieses Salz, welches für die Entscheidung dieser Frage vor allen in Betracht kommt, sich leicht und rein darstellen läfst und eine genaue Metallbestimmung gestattet, vielfach untersucht, und gebe im Nachfolgenden blofs die procentischen Resultate an, wobei der aus dem Ba berechnete Gehalt an P dem gefundenen vorangestellt ist. Auch die Analysen meiner Vorgänger sind hier mit aufgenommen [1]).

	Lufttrocknes Salz				Getrocknetes Salz	
	Gewichtsverlust bei 200°	gefund. Ba	berechn. P	gefund.	gefund. Ba	berechn. P
Berzelius		60,27				
		60,21	13,63	13,70	61,25	13,86
H. Rose		59,75	13,52	14,22	60,78	13,75
		59,26	13,41		60,29	13,64
		59,39	13,44	13,99	60,42	13,67
	1,50	59,54	13,17		60,45	13,68
	1,66	59,88	13,55		60,79	13,75
	1,89	59,88	13,55		61,03	13,81
	1,92	59,94	13,56	14,39	61,11	13,83
	1,65	60,32	13,65	12,42	61,33	13,88
	1,66	60,70	13,73		61,72	13,97
	Mittel 1,71.					

Bei der Berechnung der 4 ersten Analysen ist das Mittel des Wassers 1,71 zum Grunde gelegt.

Der Ba-Gehalt des getrockneten Salzes ist im Mittel 60,92 Proc. Daraus folgt mit Sicherheit, dafs das Atomverhältnifs von Ba:H = 1:2 und nicht = 1:1 ist. Die beiden Formeln, welche diefs ausdrücken,

$$H^4 Ba^2 P^2 O^7 \text{ und } H Ba P O^3$$

verlangen:

1) Nach erforderlicher Correction.

4 H	= 4	= 0,89	H	= 1	= 0,46
2 Ba	= 274	= 60,62	Ba	= 137	= 63,13
2 P	= 62	= 13,72	P	= 31	= 14,29
7 O	= 112	= 24,77	3 O	= 48	= 22,12
	452	100.		217	100.

und lassen durch den 2,5 Proc. betragenden Unterschied im Baryumgehalt keinen Zweifel übrig

Wenn der phosphorigsaure Baryt wirklich Krystallwasser enthält, so könnte dies höchstens 1 Mol. gegen 3 Mol. des Salzes seyn; denn

$$3H^4\,Ba^2\,P^2\,O^7 + aq$$

ist

12 H	= 12	= 0,87
6 Ba	= 822	= 59,83
6 P	= 186	= 13,54
21 O	= 336	= 24,45
aq	= 18	= 1,31
	1374	100.

Die Formel $2H^4\,Ba^2\,P^2\,O^7 + aq$ setzt 1,95 Proc. Wasser voraus.

H. Rose hat die directe Bestimmung der phosphorigen Säure in ihren Salzen durch Quecksilberchlorid empfohlen [1]). Eine solche Bestimmung würde sehr werthvoll seyn, um die Reinheit der Salze zu constatiren; ich habe sie deshalb mehrfach, insbesondere beim Barytsalz versucht.

a) 3,162 = 4,926 $Hg^2\,Cl^2$ = 0,324217 Phosphor
b) 1,16 = 2,098 » = 0,138085 »
c) 1,837 = 3,573 » = 0,235166 »

Beim letzten Versuch war der Zutritt der Luft ausgeschlossen. Der Phosphor beträgt hiernach im lufttrocknen Salz

a	*b*	*c*
10,25	11,90	12,80 Proc.

Es ist mir demnach nicht gelungen, den Phosphor auf diese Art genau zu bestimmen.

1) *Traité complet II*, 753.

Wird phosphorigsaurer Baryt mit Salpetersäure erhitzt, so verwandelt er sich in phosphorsauren Baryt.

$$H^4\,Ba^2\,P^2\,O^7 = 99{,}11 \quad Ba^2\,P^2\,O^7$$
$$4H^4\,Ba^2\,P^2\,O^7 + aq = 97{,}82 \quad »$$

Berzelius, welcher diesen Versuch zuerst gemacht hat, giebt 97,5 Proc. Phosphat an.

H. Rose erhielt auf dieselbe Art 99,3 Proc. und 100 Th. des Phosphats gaben 61,81 Proc. Baryum (Berzelius) oder 60,16 Proc. (H. Rose), während

	$Ba^2\,P^2\,O^7$	
2 Ba	= 274	= 61,16
2 P	= 62	= 13,84
7 O	= 112	= 25,00
	448	100

ist.

Man wird erwarten dürfen, dafs das Product pyrophosphorsaurer Baryt sey, und doch ist dies nicht ganz richtig Ich habe nämlich gefunden, dafs ein Theil der Wirkung von Chlorwasserstoffsäure hartnäckig widersteht, und dafs dieser Theil *metaphosphorsaurer* Baryt ist.

100 Th. des durch Abdampfen mit Salpetersäure erhaltenen weifsen Rückstandes hinterliefsen beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure 12,78 unaufgelöst. Dieser Rest schmolz beim Glühen zu einem farblosen Glase. Die gesonderte Analyse beider Antheile ergab

	in 87,22 Proc. des Aufgelösten	in 12,78 Proc. des Rückstandes	im Ganzen also
Ba	54,88	5,99	60,87
P	11,33	2,68	14,01

In dem Aufgelösten kommen 10 Ba auf 9 P, in dem Rückstande Ba auf 2 P, jener ist ein Gemenge von Baryt und pyrophosphorsaurem Baryt,

Ba 50,07 P 11,33 O 20,47	81,87	$Ba^2\,P^2\,O^7$
Ba 4,81 O 0,56	5,37	Ba O
87,24		

Der Rückstand aber ist $Ba\,P^2\,O^6$

			gefunden
Ba	= 137	= 46,44	46,9
2P	= 62	= 21,02	20,9
6O	= 96	= 32,54	
	295	100.	

Bei Wiederholung dieser Versuche habe ich ähnliche Werthe erhalten.

Es folgt also hieraus, dafs der phosphorigsaure Baryt durch Salpetersäure in pyrophosphorsauren, metaphosphorsauren und salpetersauren Baryt verwandelt wird, welcher letztere beim Glühen Baryt hinterläfst. Das Schema

$$\begin{array}{r} 4\,Ba^2\,P^2\,O^7 \\ Ba\;P^2\,O^6 \\ Ba\;\;\;O \\ \hline 5\,Ba^2\,P^2\,O^7 \end{array}$$

entspricht auch den Versuchen recht gut, denn es setzt voraus, dafs 100 Th. des Ganzen 13,17 Proc. Metaphosphat und 6,83 Proc. Ba O enthalten.

Die mitgetheilten Versuche beweisen, dafs der phosphorigsaure Baryt auf 1 At. Baryum 2 At. Wasserstoff enthält, oder, wie man sich früher ausdrückte, dafs er 2 At. chemisch gebundenes Wasser einschliefst.

$$H^4\,Ba^2\,P^2\,O^7 = \dot{H}^2\,\dot{Ba}^2\,\ddot{P}$$

Sie bestätigen also die Versuche H. Rose's und Berzelius's. Wenn nun Würtz behauptet, dafs seine Resultate hinsichtlich dieses Salzes ganz mit denen des zuerst genannten Chemikers übereinstimmen, und dafs die Formel $PHO^4, 2BaO, HO$ sey, so ist das ein vollständiger Widerspruch, auf den bis jetzt meines Wissens Niemand aufmerksam gemacht hat. Denn nach Würtz enthielte ja das Salz nur 1 At. Wasser als chemisch gebundenes, 1 At. als Krystallwasser, d. h. seine Formel würde jetzt

$$2HBaPO^3 + aq$$

seyn, und es müfste fast genau 4 Proc. Wasser enthalten, was durch die Versuche hinreichend widerlegt wird. Hierzu gesellt sich noch der Irrthum bei Würtz, dafs dieses Wasser,

welches bei 150—200° entweiche, 2,6 Proc. ausmache, was den Formeln $6\,H\,Ba\,P\,O^3 + 5\,aq = 3\,H^4\,Ba^2\,P^2\,O^7 + 2\,aq = 3\,\dot{H},\,\dot{Ba}^2\,\ddot{P} + 5\,aq$ entsprechen würde.

Nach H. Rose zersetzt sich der phosphorigsaure Baryt beim Glühen in Wasserstoff und pyrophosphorsauren Baryt; er fand in letzterem 61,56 Proc. Baryum.

Ich habe mich zunächst davon überzeugt, dafs das bei 250° getrocknete Salz beim Glühen kein Wasser giebt; das Wasserstoffgas riecht nach Phosphor, etwas von letzterem wird mit rother Farbe frei, und der fast weifse Rückstand nimmt, wenn beim Erkalten die Luft Zutritt hat, eine gelbe Farbe an. Seinen Gehalt an Baryum fand ich = 60,07 —60,74 — 61,52 Proc., seinen Gehalt an Phosphor = 13,35 —14,02—14,64—14,78 Proc., woraus folgt, dafs der in Folge secundärer Zersetzung (Einfluſs des Wasserstoffs, Zutritt von Luft) freiwerdende Phosphor ein Minimum ist. Digerirt man den Glührückstand mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron, so giebt das Filtrat mit Silberauflösung einen weifsen Niederschlag, welcher beim Schmelzen 1,2 Proc. verlor und 70,8 Proc. Silber gab, mithin $Ag^4\,P^2\,O^7$ war. Es leidet demnach keinen Zweifel, dafs der phosphorigsaure Baryt durch Glühen in pyrophosphorsauren übergeht. Die Färbung verdankt er feinzertheiltem Phosphor, welcher beim Auflösen des Rückstandes in Säuren zurückbleibt.

Phosphorigsaurer Strontian.

In der Mischung von Chlorstrontium und der aus Phosphortrichlorid und Wasser erhaltenen sauren Auflösung bildet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak nicht ganz sättigt.

1,673 des lufttrocknen Salzes verloren bei 200° 0,036, bei 250° 0,181 und bei weiterem Erhitzen nichts mehr am Gewicht. Aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure wurden durch Schwefelsäure und Alkohol 1,558 schwefelsaurer Strontian = 0,745 Strontium gewonnen. Das Filtrat, nach Entfernung des Alkohols mittelst chlorsauren Kalis oxydirt,

gab mit Magnesiamischung einen Niederschlag, der beim Glühen 1,0 Magnesiapyrophosphat = 0,27927 Phosphor lieferte.

Hieraus folgt, dafs der phosphorigsaure Strontian gerade wie das Barytsalz gegen 1 At. Sr 2 At. H enthält, überdiefs aber 2 Mol. Krystallwasser.

$$H^4\,Sr^2\,P^2\,O^7 + 2\,aq$$

			gefunden
4H =	4 =	1,03	
2Sr =	176 =	45,13	44,53
2P =	62 =	16,00	16,69
7O =	112 =	28,61	
2aq =	36 =	9,23	10,82
	390	100.	

Die durch eine Differenz $= \frac{1}{2}\,H^2\,O$ abweichende Formel

$$H\,Sr\,P\,O^3 + aq,$$

welche

H =	1 =	0,54
Sr =	88 =	47,31
P =	31 =	16,66
3O =	18 =	25,81
aq =	18 =	9,68
	186	100

erfordert, darf nicht angenommen werden. Dies lehrt einerseits der Vergleich des Strontiumgehalts im wasserfreien Salz gegenüber dem nach beiden Formeln berechneten

	gefunden	$H^4\,Sr^2\,P^2\,O^7$	$H\,Sr\,P\,O^3$
Sr	49,93	49,72	52,38

andererseits wird es anschaulich, wenn man das Salz in der früheren Art als $Sr^2\,\ddot{P}$ betrachtet, und seine Zusammensezzung aus dem Strontiumgehalt berechnet.

			Sauerstoff.
Strontian	SrO	59,01	9,08
Phosphorige S.	PO^3	31,21	13,62
Wasser		9,78	8,70
		100.	

Man sieht, dafs der Sauerstoff von SrO und HO gleichgrofs, nicht aber = 2:1 ist.

H. Rose beschreibt das Verhalten des Salzes in der Glühhitze ähnlich dem des Barytsalzes, nur wurde etwas

mehr Phosphor frei. Er fand im Glührückstande 52,18 Proc. Strontium. Da das Pyrophosphat

$$Sr^2 P^2 O^7$$

$$\begin{aligned} 2\,Sr &= 176 = 50{,}30 \\ 2\,P &= 62 = 17{,}72 \\ 7\,O &= 112 = 31{,}98 \\ &\overline{350} \quad \overline{100,} \end{aligned}$$

so bemerkt H. Rose, bei Zersetzung des Strontiansalzes trete schon mehr Phosphorwasserstoff und mehr freier Phosphor auf, daher der Rückstand auch mehr freie Strontianerde enthalten müsse.

Meine Versuche ergeben, dafs das bei nahe 300° getrocknete Salz beim Glühen kein Wasser, dagegen Wasserstoff und ein wenig selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff giebt, rothen Phosphor ausscheidet und einen gelben Rückstand läfst. Seine Menge betrug einmal 91,3 Procent des Salzes $H^4 Sr^2 P^2 O^7 + 2$ aq, dessen Gehalt an $Sr^2 P^2 O^7 = 89{,}74$ seyn würde. Er gab 49,87 Proc. Strontium, welche dem berechneten Gehalt des pyrophosphorsauren Strontians ziemlich gut entsprechen.

Phosphorigsaurer Kalk.

Auch dieses Salz enthält nach H. Rose 2 At. chemisch gebundenes Wasser.

Nach meinen Versuchen enthält das lufttrockne Salz überdiefs eine ansehnliche Menge Krystallwasser, denn es verlor bei 200—300° in zwei Versuchen 13,18 und 13,29 Proc. (1).

2,446 gaben, in gleicher Art wie das Strontiansalz analysirt, 2,259 Ca S O^4 = Ca 0,66433, und 1,918 $Mg^2 P^2 O^7$ = P 0,53567 (1).

Eine in gelinder Wärme getrocknete Probe zeigte nur den halben Wassergehalt. 1,48 verloren bei 200° 0,101; 0,973 gaben 0,935 Ca S O^4 = Ca 0,275, und 0,774 $Mg^2 P^2 O^7$ = P 0,2162.

Also

	1	2
Wasser	13,23	6,82
Calcium	27,16	28,26
Phosphor	21,90	22,22

Die Formeln

$H^4 Ca^2 P^2 O^7 + 2aq$ und $H^4 Ca^2 P^2 O^7 + aq$

erfordern

4H	= 4 =	1,36	4H	= 4 =	1,45
2Ca	= 80 =	27,21	2Ca	= 80 =	29,00
2P	= 62 =	21,09	2P	= 62 =	22,46
7O	= 112 =	38,09	7O	= 112 =	40,57
2aq	= 36 =	12,25	aq	= 18 =	6,52
	294	100		276	100.

Enthielte das Salz gleiche Atome Wasserstoff und Calcium, so könnte man die Formeln

$H Ca P O^3 + aq$ und $2H Ca P O^6 + aq$

aufstellen, die jedoch

Calcium	29,00	und 31,01
Phosphor	22,46	24,03

erfordern würden. Aufserdem ergiebt sich die Unhaltbarkeit dieser Annahme, wenn man die Zusammensetzung beider Salze im wasserfreien Zustande aus dem gefundenen Calciumgehalt in der früheren Art berechnet:

	1	Sauerstoff	2	Sauerstoff
CaO	43,82	12,52	42,46	12,13
PO^3	43,04	18,78	41,71	18,20
HO	13,14	11,68	13,83	12,29
	100.		100.	

Der Sauerstoff von CaO und HO ist offenbar gleich.

Wird das getrocknete Salz in einem verschlossenen Gefäfse geglüht, so entwickelt sich Wasserstoff, etwas Phosphor wird frei und der weifse Rückstand nimmt beim Abkühlen, wenn Luft hinzutritt, eine braungelbe Farbe an. Seine Menge betrug, auf das lufttrockne Salz mit 2 Mol. Wasser berechnet, 86,8 Proc; er ist im Wesentlichen pyrophosphorsaurer Kalk, $Ca^2 P^2 O^7$.

Das Freiwerden von Phosphor beruht hier und in ähnlichen Fällen gewifs auf der Einwirkung des Wasserstoffs auf das glühende Pyrophosphat, denn aus Versuchen von Struve [1]) ergiebt sich, dafs die Pyrophosphate, deren Metalle durch Wasserstoff nichtreducirbare Oxyde bilden, in jenem Gase bei hoher Temperatur sich in Phosphate verwandeln. Im vorliegenden Fall ist die Menge des Wasserstoffs zu gering und die Temperatur zu niedrig, als dafs sich diese Wirkung auf gröfsere Mengen des Pyrophosphats erstrecken könnte.

(Schlufs im nächsten Heft.)

VII. *Ueber die mechanische Energie der chemischen Wirkungen;* *von Dr. H. W. Schröder van der Kolk.*

Zweiter Artikel.

In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich versucht, das Theorem der mechanischen Energie auf einige chemische Wirkungen anzuwenden; hauptsächlich zur Begründung des Satzes, dafs Körper, welche bei der Bildung Wärme absorbiren, sich nicht wieder bilden bei nachfolgender Abkühlung, wenn sie mittelst einfacher Erhitzung zerlegt sind. Das Theorem führt aber bei weiterer Anwendung zu Resultaten, welche vielleicht nicht ganz ohne Werth sind, weshalb ich noch einmal auf den nämlichen Gegenstand zurückkomme.

Den Begriff der mechanischen Energie habe ich in obengenannter Abhandlung angegeben, und dieser mag hier, soweit die nachfolgenden Betrachtungen es erfordern, in Kurzem wiederholt werden.

Ein Körper, welchen wir uns erst in einem bestimmten Zustand bei 0° denken, wird, zu einer bestimmten Tem-

1) Journ. f. pr. Chem. Bd. 79, S. 345.
2) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 439.

peratur erwärmt, eine bestimmte Quantität Wärme aufgenommen haben. Diese Wärme ist theils zur Temperaturerhöhung, theils zu molecularen Veränderungen (sogenannter innerer Arbeit), theils zu äufserer Arbeit angewandt. Diese ganze Wärmemenge steigt fortwährend mit der Temperatur. Zur Temperaturerhöhung sowohl als zur Veränderung der Aggregatzustände, vom festen zum flüssigen und von diesem zum luftförmigen, wird immer Wärme aufgenommen. Von dieser Quantität mufs dann die in äufsere Arbeit umgesetzte Wärme abgezogen werden, um die nach dem Processe im Körper befindliche Wärme zu finden. Diese Quantität ist von Thomson die mechanische Energie des Körpers in diesem Zustande genannt worden. Sie giebt bei unserer Voraussetzung nicht die absolute Menge Energie an, sondern die Menge von ihr, welche mehr im Körper angehäuft ist als bei einem bestimmten Zustand, z. B. bei 0°.

Demzufolge hat jeder Körper in einem bestimmten Zustand eine gewisse Menge Energie. Freilich ist die absolute Energie-Menge immer unbekannt, es handelt sich aber bei diesen Betrachtungen nur um Differenzen. Wenn z. B. Knallgas mittelst des elektrischen Funkens in Wasserdampf sich umsetzt, wird Wärme frei, und wenn dieſs in einem geschlossenen Gefäſse stattfindet, wird diese Wärme angeben, wie viel mehr Energie im Knallgase als im Wasserdampf angehäuft ist. Diese Menge mufs wieder zugeführt werden, um Dampf in Knallgas zu verwandeln.

Es kommen nun die zwei folgenden Sätze in Anwendung:

1. Wenn mechanische Arbeit auftritt, verschwindet eine aequivalente Wärmemenge und umgekehrt. Dieſs hängt zusammen mit der Betrachtung der Wärme als einen molecularen Bewegungszustand. Bei den Anwendungen in der Chemie wird nun das Nämliche von der chemischen Arbeit vorausgesetzt. Es ist eine gewisse Arbeit erforderlich, um im Wasserdampf die Elemente zu trennen, welche wir der Verbindungswärme aequivalent setzen.

Da wir diese chemische Arbeit nicht, wie die mechani-

sche, direct bestimmen können, und sie nur aus der entwickelten Wärme ableiten, so läfst sich diefs Gesetz nicht prüfen. Vielmehr ist es eine Anwendung eines sonst allgemein als gültig erachteten Satzes auf die chemischen Erscheinungen, welche zugleich die Bedingung in sich schliefst, dafs die zwischen den Molecülen wirkenden Kräfte sich auflösen lassen in Kräfte, welche in der Richtung der Verbindungslinie wirken, und deren Intensität nur von der Entfernung abhängt [1]).

II. Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Dieser Satz ist von Clausius [2]). In der Chemie findet er häufige Anwendnng, und in dieser so wie in der vorhergehenden Mittheilung sind meistens Anwendungen dieses Satzes besprochen.

Mit diesem Satze hängt zusammen, dafs mechanische Arbeit zwar von selbst in Wärme sich umsetzt, die entgegengesetzte Verwandlung von Wärme in Arbeit dagegen nicht von selbst stattfindet, sondern immer von einer compensirenden Wirkung begleitet ist; z. B. wenn eine gewisse Wärmemenge sich in Arbeit umsetzt, und zugleich eine andere Wärmemenge von höherer in niedere Temperatur übergeht. Für die weitere Behandlung dieses Satzes mufs ich auf die Abhandlungen von Clausius, Zeuner, Verdet u. a. verweisen.

Wenn man auch diesen Satz auf die chemische Arbeit anwendet, so kommt man zu folgendem Schlufs. Wenn ein Körper, wie NO, sich zerlegt unter Wärmeabsorption bei Erhitzung, wird er bei nachfolgender Abkühlung sich nicht wieder bilden können, da er hierbei Wärme aufnehmen mufs. Hierbei müfste nämlich der Körper entweder von der äufseren Umgebung, welche aber nie eine höhere sondern höchstens eine gleiche Temperatur hat, Wärme aufzunehmen, was dem Satze, wie er oben formulirt ist, widerspricht, oder der Körper müfste sich plötzlich erkalten. Hierbei würde sich

1) Helmholtz, Erhaltung der Kraft, 1847, S. 10.
2) Pogg. Ann. Bd. 120, S. 431. Abh. Mech. Wärmetheorie S. 301.

aber Wärme von selbst in chemische oder moleculare Arbeit umsetzen, was nach obigem Satze gleichfalls als unmöglich angenommen wird [1]).

Auf den ersten Blick mag es etwas gewagt erscheinen, diese Sätze ohne weiteres als in der Chemie gültig zu betrachten; wer aber diese Sätze in der Physik als richtig betrachtet, kann schwerlich deren Anwendung in der Chemie bezweifeln, da die Wärmelehre in der Physik doch keine andere als die in der Chemie seyn kann. Vielmehr müssen wir auch hier vom Einfachen zum Zusammengesetzten fortschreiten, und da die chemischen Erscheinungen meistens viel verwickelter sind als die physikalischen, aus den letzten die Sätze ableiten, welche wir in der Chemie anwenden. Es wäre vielleicht unmöglich gewesen, obengenannte Sätze aus den chemischen Erscheinungen direct abzuleiten.

Freilich ist die Anwendung dieser Sätze bisweilen schwierig. Die speciellen molecularen Eigenschaften der Körper lassen sich keineswegs mit der Wärmetheorie enträthseln, und bei vielen Erscheinungen treten diese so sehr in den Vordergrund, dafs mit dem Theorem nichts anzufangen ist. Man mufs also diejenigen Erscheinungen heraussuchen, wo die molecularen Eigenschaften einigermafsen eliminirt sind, und die Wärmewirkungen mehr oder weniger rein zu Tage treten. Diefs mufs ausdrücklich bemerkt werden, da es sonst den Schein hat, als suche man zum Beweise nur diejenigen Erscheinungen heraus, welche dem Satz entsprechen, und gebe den anderen kein Stimmrecht. Ich habe mich aber gar nicht bestrebt, diesen Satz aus der Chemie zu beweisen, was vielleicht auch nicht möglich ist, und gebe die unten mitgetheilten chemischen Data nur als Erläuterungen, nicht als Beweise des Gesetzes.

Bei diesen Anwendungen kommt vor allem die Verbindungswärme in Betracht, deren Bestimmungen meistens von Favre herrühren. So findet man für ClH 23783, für HO 29413 usw. Diese Zahlen sind angegeben in Calorien,

1) Die Kältemischungen machen von diesem Satz eine Ausnahme, welche vielleicht jedoch nur scheinbar ist.

d. i. in Wärmemengen, die erforderlich sind, um ein Gramm Wasser von 0° bis 1° C zu erwärmen; die Zahlen beziehen sich überdiefs auf aequivalente Mengen, wo das Aequivalent von Wasserstoff = 1 Gramm gesetzt ist.

Die Bedeutung dieser Zahlen ist folgende: die beiden Componenten verbinden sich bei einer gewissen Temperatur, und das gebildete Product wird dann zu der anfänglichen Temperatur der Componenten abgekühlt. Die während dieser Operation entwickelte Wärme ist die von Favre angegebene Zahl. Die Temperatur t war die gewöhnliche; man kann dafür ohne merklichen Fehler 10 bis 20° C setzen.

Die so erhaltene Zahl giebt an, wie viel mehr Energie in den Componenten im Anfangszustande als im Compositum im Endzustande angehäuft ist. Diese Menge ändert sich mit dem Anfangs- und Endzustande. Hat man z. B. erst Knallgas bei 100°, so ist diese Menge verschieden, je nachdem das gebildete Wasser bei 100° im Dampfzustande oder flüssig ist. Im letzten Falle ist dieser Werth um den Betrag der latenten Wärme gröfser.

So erhält man auch eine ganz andere Zahl, wenn man von festem Schwefel und Sauerstoff bei 0° ausgeht und die gebildete Säure zu dieser Temperatur abkühlt, als wenn man Schwefel im Dampfzustande mit Sauerstoff sich verbinden läfst. Aber auch ohne Veränderung des Aggregatzustandes ist diese Zahl doch nicht constant. Die Differenz an Energie zwischen Knallgas und Wasserdampf ist z. B. bei 100° von der bei 200° verschieden. Sie könnte nur dann dieselbe seyn, wenn die specifische Wärme des Knallgases der des Wasserdampfes gleich wäre. Bei steigender Temperatur nähern sich diese Gase und Dämpfe aber dem vollkommenen Gaszustande, dem die permanenten Gase ziemlich nahe kommen; in diesem Zustand haben die Gase bei gleichem Volumen gleiche specifische Wärme, und sofern sich diefs auch für zusammengesetzte Gase annehmen läfst [1]), wird von diesen Temperaturen an die Differenz an Energie constant seyn. Die in diesem Fall auftretende Verbindungs-

1) *Ann. de chim. et de Phys. Ser. IV, t. 6, p. 315.*

wärme nennt Berthelot *la chaleur atomique de combinaison.*

Die freiwerdende Energie oder Wärmemenge ist aber ganz unabhängig von der Temperatur und der Art, in welcher die Verbindung stattfindet, wenn die Anfangs- und Endzustände nur die nämlichen sind. Hat man Knallgas von 50° in Wasserdampf von der nämlichen Temperatur verwandelt, so ist die Zahl dieselbe, ob die Verbindung bei 100°, 200° oder 300° stattfindet, wie selbstverständlich ist, da man auf verschiedenen Wegen den Körper immer zu demselben Zustand zurückbringt. Da es von Wichtigkeit ist, bei den Anwendungen die wahre Bedeutung der Favre'schen Zahlen zu kennen, so füge ich diese Angaben für diejenigen Körper hinzu, welche in der Folge vorkommen. Ueberdiefs habe ich die Atomgewichte (H = 1 Grm.) hinzugefügt.

gasf. H (1)	+	gasf. O (8)	=	gasf. HO (9)	29413	Favre 34 — 399
» H	+	» Cl (35,5)	=	» ClH (36,5)	23783	» » 403
fest C (6)	+	» O	=	» CO (14)	14838	*Thèses* p. 56
» C	+	» 2O	=	» C_2 (22)	48480	» » »
» 2C	+	» 4H	=	» C_2H_4 (16)	22000	Berthelot. *Ann. Ch. Ph. Sér. IV, tom.* 6, *p.* 333 *et* 376.
» 4C	+	» 4H	=	» C_4H_4 (28)	— 8000	
» S (16)	+	» 2O	=	» SO_2 (32)	35520	Favre 34 — 447
» 2S	+	fest C	=	flüss. CS_2 (38)	— 9659	» » — 450
gasf. N (14)	+	gasf. O	=	gasf. NO (22)	— 8724	» 35 — »
flüss. HO	+	» O	=	flüss. HO_2 (17)	—10424	» » — 23
» Br (80)	+	» H	=	gasf. BrH (81)	9322	» 37 — 453
fest Jd (127)	+	» H	=	» JdH (128)	— 3606	» » — 456
» S	+	» H	=	» SH (17)	2741	» » — »
gasf. N	+	» 3H	=	» NH_3 (17)	22728	» » — 461
» Cl	+	» O	=	ClO in Lösung (43,5)	— 7370	*Thèses* pag. 8

fest	Ph (32)	+ gasf.	$5Cl$	= fest	$PhCl_5$ (229,5)	100373	*Thèses*	pag.	28
»	»	+ »	$3Cl$	= flüss.	$PhCl_3$ (138,5)	94805	»	»	29
»	As (75)	+ »	$3Cl$	= »	$AsCl_3$ (181,5)	71883	»	»	30
gasf.	NO_2	+ »	$3O$	=	NO_5 in Lösung (54)	20655	»	»	33
»	NO_2	+ »	O	=	NO_3 in Lösung (38)	— 6614	»	»	35
fest	$2C$	+ »	N	= gasf.	C_2N (28)	—38994	Dulong.		

1 Gr.	ClH	entwickelt	bei	Lösung	449,6	
»	BrH	»	»	»	235,6	Favre, 37, p. 412 sqq.
»	JdH	»	»	»	147,7	
»	SO_2	»	»	»	120,4	
»	NH_3	»	»	»	514,3	

(Das negative Zeichen bedeutet Absorption von Wärme. *Thèses* bedeutet die *Thèses* von Favre, Paris. Bachelier 1853. Die übrigen Angaben beziehen sich auf die *Annales de chim. et de phys. Ser. III.*)

Ist also t die Anfangs- und Endtemperatur und τ die, bei welcher die Verbindung stattfindet, so wird die Wärmemenge A absorbirt, um den Körper von t bis τ zu erhitzen, und es wird entwickelt die Verbindungswärme W bei der Temperatur τ, so wie die Wärmemenge B, wenn der gebildete Körper von τ bis t abgekühlt wird. Die Favre'sche Zahl F ist nun $F = W + B - A$.

W ist die eigentliche Verbindungswärme, welche von F, die Energiedifferenz, wohl zu unterscheiden ist, und aus dieser berechnet werden kann, wenn A und B bekannt sind, was indefs bei vielen Körpern nicht der Fall ist. In diesen Fällen ist man also auf die Zahl F verwiesen; öfters ist diefs bei einer ersten Annäherung ohne störenden Einflufs.

Diese Zahl W giebt nun die bei der stattfindenden Verbindung verbrauchte chemische Arbeit an, eignet sich also besser zur Vergleichung der verschiedenen Reactionen als F und hat jedenfalls eine bestimmte physikalische Bedeutung. Nach dieser Definition kann man nicht reden von der Verbindungswärme von NO, da dieses sich nicht direct bildet, wohl aber von seiner Energiedifferenz. Völlig vergleichbar sind die Werthe W indefs doch nicht, da die Körper oft in verschiedenen Aggregatzuständen vorkommen. So läfst sich z. B. die Verbindungswärme bei der Bildung von Wasserdampf aus Knallgas nicht vergleichen mit der von festem Zink mit gasförmigem Sauerstoff zu festem Zinkoxyd.

Freilich ist es für die Theorie von grofsem Werth, die *chaleur atomique de combinaison* zu bestimmen, bei vielen Reactionen ist indefs die wirklich auftretende Verbindungswärme maafsgebend. Wenn z. B. bei 294° Schwefel mit Sauerstoff schweflige Säure bildet, ist die auftretende Wärme eine ganz andere als die, welche bei der Verbrennung von Schwefel im vollkommenen Gaszustande auftreten würde.

Es mufs aber, wenn die Reaction bei 294° stattfindet, der obengenannte Werth angewandt werden.

Bei denjenigen Verbindungen, wo Contraction stattfindet, ist die Energiedifferenz unter constantem Drucke von der

bei constantem Volumen verschieden. Wenn Knallgas unter dem Druck einer Atmosphäre Wasserdampf bildet, erhält man die Favre'sche Zahl 29413, welche sich auf die Verbindung unter constantem Drucke bezieht. Läfst man dagegen die Verbindung in einem geschlossenen Gefäfs stattfinden, so ist die auftretende Wärmemenge geringer. Der Dampf hat in diesem Falle einen geringeren Druck als die Atmosphäre, und falls er sich in einem Cylinder mit beweglichem Kolben befindet, wird der Druck der Atmosphäre den Dampf auf $\frac{2}{3}$ des Volumens zusammendrücken, wobei diese gethane Arbeit sich in Wärme umsetzt, welche den Wasserdampf wieder erhitzt. Um diese auftretende Wärmemenge, welche indefs nicht beträchtlich ist, übertrifft die Energiedifferenz unter constantem Drucke diejenige bei constantem Volumen.

Nur in kurzen Zügen habe ich hier die Verbindungswärme besprochen und mufs für die weitere Entwickelung auf die Abhandlung von Berthelot (*Ann. Chim. et de Phys. Sér. IV, tome* 6, *pag.* 290) verweisen, wo dieser Gegenstand sehr ausführlich und genau auseinander gesetzt ist.

Es folgen nun einige Anwendungen dieser Betrachtungen auf chemische Wirkungen.

Verbrennung.

Bekanntlich lassen sich die chemischen Verbindungen in zwei Gruppen eintheilen: diejenige, welche weniger Energie haben als die Componenten, und die, wo das entgegengesetzte der Fall ist. Als Typen können wir betrachten für die erste Gattung:

HO. Es findet Entwickelung von Wärme statt bei der Verbindung und Absorption bei der Zersetzung

und für die zweite:

NO. Es findet Wärmeabsorption statt bei der Verbindung und Entwickelung bei der Zersetzung [1]).

1) Bekanntlich hat Würtz (*Leç. de chimie* 1863, *p.* 68) um die Annahme einer negativen Arbeit bei der Bildung zu entgehen, die zweite

Ueberdiefs wird hier mit Deville angenommen, dafs alle zusammengesetzten Körper bei hinreichender Erhitzung in ihren Elementen zerlegt werden.

Die zusammengesetzten Gase können sich nun auf folgende vier Arten bilden:

I. Mittelst einer erhitzten Röhre,
II. » katalytischer Wirkung,
III. » des elektrischen Funkens,
IV. » gewöhnlicher Verbrennung.

I. Bildung beim Durchstreichen einer erhitzten Röhre.

In einer glühenden Röhre können sowohl Gase der ersten als der zweiten Art sich bilden, da die glühenden Wände bei der zweiten Art die erforderliche Wärmemenge zuführen können. Indefs findet diefs keineswegs bei allen Gasen statt. Unseren weiteren Betrachtungen legen wir nun folgende Vertheilung der Gase zu Grunde:

A. Die Gase haben weniger Energie als die Componenten und bilden sich bei einfacher Erhitzung

HO	29413	BrH	9322
CO	14838	$PhCl_3$	94804
CO_2	48480	$PhCl^5$	100373
SO_2	35520	$AsCl_3$	71883
ClH	23783		

Gattung auf die erste zurückgebracht mittelst der Annahme einer Vertheilung eines Molecüls in Atomen. Sonach würde, wenn NO sich zerlegt, Wärme absorbirt bei der Zerlegung; da aber die Atome sich paarweise zu Molecülen vereinigen, würde bei dieser Verbindung wieder Wärme entwickelt werden. Da es aber noch nicht gelungen ist, die letztere Wärmemenge zu bestimmen, so bin ich hier auf diese vielleicht sehr fruchtbaren Hypothesen nicht näher eingegangen, um so weniger, als sie meinem eigentlichen Gegenstande einigermafsen fern lagen.

Auch scheint mir der Fall, dafs ein Körper mehr Energie habe als seine Componenten, gar nicht den Sätzen der Wärmetheorie zu widerstreiten; nur eine Bildung aus den Elementen ohne Zuführung von Energie ist unmöglich.

Man findet diese Ansichten auch näher auseinandergesetzt und geprüft in der Acad. Dissertation von H. van der Stadt: *Over warmteontwikkeling by scheikundige verbindingen. Leiden* 1866.

B. Die Gase haben weniger Energie als die Componenten und bilden sich nicht bei einfacher Erhitzung:

NO_4	SH 2741
NO_2	C_2H_2 22000
NH_3 22728	

C. Die Gase haben mehr Energie als die Componenten.

NO — 8724	C_2N — 38994
ClO — 7370 (in Lösung)	CS_2 — 9650
JdH — 3606	C_4H_4 — 8000

Von der letzten Gruppe wird nur CS_2 bei einfacher Erhitzung gebildet. Den Formeln sind die Zahlen der Verbindungswärme zugefügt in Calorien, und geben also an: wie viel Energie im gebildeten Körper sich weniger befindet als in den Componenten. Bei der letzten Gattung ist diese Menge offenbar negativ. Die Wärmemengen beziehen sich auf aequivalente Mengen der Gase, wobei das Aequivalent von H = 1 Gramm gesetzt ist. Die Zahlen rühren von Favre her; nur ist für Cyan die Dulong'sche Bestimmung benutzt worden.

Die wahre Bedeutung dieser Zahlen ist oben angegeben worden.

Es ist von grofsem Werth, zu bestimmen, bei welchen Temperaturen die Gase sich in einer erhitzten Röhre bilden. Dieser Versuch würde uns eine wahre Affinitätswirkung zeigen, denn, wie auch die auftretende Wärmewirkung seyn möge: immerhin folgt daraus, dafs bei dieser Temperatur die Kraft zwischen den Molecülen hinreicht zur Bildung des Körpers. Bei H und O findet die Verbindung statt bei ungefähr 300° (*Riche, Chimie, pag.* 115). Bei dieser Temperatur erreicht demzufolge die Affinität die zur Bildung erforderliche Gröfse.

Die Gase *B* und *C*, ausgenommen CS_2, bilden sich nicht in einer erhitzten Röhre, was im Allgemeinen zeigt, dafs die Affinität bei keiner Temperatur zur Bildung des Körpers hinreicht.

Man könnte denken, dafs dies bei einigen Gasen, wie

Ammoniak, welches sich nach Deville bei 1040° zerlegt, aus einem anderen Umstande herrühren könnte. Wenn nämlich N und H sich zu NH_3 vereinigen, wird eine beträchtliche Wärmemenge frei, welche nach der gewöhnlichen Berechnung einer Temperaturerhöhung von 2628° entspricht. Da es nun bei 1040 sich schon zerlegt; müfste das Ammoniak, sogar wenn es momentan gebildet würde, sich sogleich wieder zersetzen. Indessen widerspricht dieser Annahme der Umstand, dafs die elektrische Funken N und H zu NH_3 verbinden; für die Gase *C* mufs es schon deswegen von einem andern Grunde herrühren, da hier bei der Verbindung Wärme absorbirt wird. Die nämliche Ursache, die wohl im Wesen des Körpers selbst begründet ist, kann nun auch bei den Gasen *B* vorkommen. In meiner ersten Abhandlung versuchte ich den Satz zu begründen, dafs die Gase *C*, wenn bei Erhitzung zerlegt, sich nicht wieder bilden bei nachfolgender Erkaltung. Diefs kann nur stattfinden bei Gasen, welche weniger Energie haben als ihre Componenten, findet hier jedoch nicht immer statt. Man sieht leicht ein, dafs es bei den Gasen *A* stattfinden mufs, bei *B* aber unmöglich ist, da die Gase, wie NH_3 und SH, sich sonst auch in einer glühenden Röhre verbinden müfsten.

Die bei Erwärmung stattfindenden Wirkungen können nun zweierlei seyn: entweder verbreitet sich die an einer einzelnen Stelle erregte Wirkung in die ganze Masse, oder die Wirkung beschränkt sich auf die Erregungsstelle. Das letzte findet statt, wo die Wirkung von Wärmeabsorption begleitet ist; wird dagegen Wärme frei, so kann der Fall eintreten, dafs diese entwickelte Wärme die Wirkung weiter fortpflanzt. Findet diefs in sehr kurzer Zeit statt, so heifst die Verbindung explosiv; unter Umständen kann das Gefäfs explodiren, was vom statischen Drucke, vielleicht auch von der Geschwindigkeit, mit der dieser steigt, abhängt.

Wenn ein Gas der dritten Gattung, z. B. Schwefelkohlenstoff, sich in einer erhitzten Röhre bilden kann, wird die Verbindung nie eine explosive seyn; es wird vielmehr in der Regel nur eine partielle Verbindung stattfinden, da

die Molecüle bei der Verbindung auf die nächstliegenden abkühlend einwirken. So findet man bei Regnault (*Cours de chimie I, p.* 406), dafs bei der gewöhnlichen Bereitung der Schwefelkohlenstoff immer mit Schwefel gemischt ist [1]). Wenn dagegen ein Gas *A* in einer erhitzten Röhre sich bildet, mufs im Allgemeinen die ganze Masse sich verbinden. Es kann nämlich aus zwei Ursachen eine partielle Verbindung stattfinden; entweder ist, wenn bei grofser Geschwindigkeit die Gastheilchen von den Wänden nicht direct die erforderliche Temperatur erhalten, die freiwerdende Wärme zu gering, oder sie ist zu stark und erhitzt die Gase über ihre Zerlegungstemperatur; in diesem Falle werden aber die Gase sich verbinden beim Austreten aus der Röhre, wo sie sich abkühlen, falls nicht nach dem Beispiele Deville's geeignete Einrichtungen angebracht werden, um die unverbundenen Theilchen, bevor sie die Röhre verlassen haben, zu trennen.

Bei der Zerlegung mufs offenbar das Entgegengesetzte stattfinden. Wo, wie bei HO, CO_2, die Verbindung explosiv ist, mufs die Zerlegung eine partielle seyn [2]); dagegen werden sich die Gase *C*, wie NO und ClO, in der Regel vollständig zerlegen. Die Zerlegung kann sogar eine explosive seyn, wie bei ClO.

Es ist nicht ohne Interesse, diese zwei Gase genauer zu vergleichen. 1 Vol. NO besteht aus 1 Vol. N und $\frac{1}{2}$ Vol. O, sowie ClO aus 1 Vol. Cl und $\frac{1}{2}$ Vol. O. Bei gleicher Temperatur und gleichem Volumen wird also der Druck bei den zersetzten Gasen der nämliche seyn. Aus oben genannten Zahlen folgt weiter, dafs die bei der Zersetzung freiwerdende Wärme die Temperatur von N und O um 1688, von Cl und O um 1212 steigert. Die Verbindungswärme von ClO

1) Freilich kann dieſs auch theilweise von dem Umstande herrühren, dafs nicht alle Schwefelmolecüle mit Kohle in Contact kommen.

2) So fand Deville bei HO, CO_2, NH_3 immer eine partielle Zerlegung. Man findet dasselbe beim kohlensauren Kalk, so wie überhaupt alles von Gasen Gesagte *mutatis mutandis* auf feste Körper zu übertragen ist. Nur sind bei Gasen die Erscheinungen weit einfacher.

bezieht sich aber auf die Verbindung in Lösung; entwickelt das Gas Wärme bei der Lösung, wie die übrigen von Favre untersuchten Gase, so mufs die Zahl eine höhere seyn, wenn ClO im Dampfzustande betrachtet wird. In demselben Maafse steigt auch die Temperatur 1212. Nun zerlegen sich aber die Gase bei sehr verschiedenen Temperaturen: NO bei der Rothglühhitze und ClO bei niederer Temperatur. Deshalb mufs bei ClO die Wirkung sich viel rascher verbreiten, da hier nur eine geringe Erhitzung der unzerlegten Theilchen erfordert wird, und bei NO eine viel höhere. Diese Geschwindigkeit ist, wie Bunsen[1]) bemerkt hat, von grofsem Einflufs auf das Detoniren. Es kommt nämlich der volle Druck eines entzündeten Gasgemisches nur selten vollständig zur Wirksamkeit. Geht die Entzündung von einem Punkte aus, so braucht sie eine erhebliche Zeit, um sich durch die ganze Masse fortzupflanzen, und während dieser Zeit geht in dem einen Theile der Röhre schon eine erhebliche Wärmemenge durch Strahlung und Leitung verloren. Auf diese Zeit mufs die höhere oder niedere Zerlegungstemperatur von Einflufs seyn.

Nach dieser Betrachtung mufs aber auch der Fall vorkommen, dafs bei sonst explodirenden Körpern eine Zersetzung ohne Explosion erfolgt.

Schönbein und Böttger (Pogg. Ann. Bd. 70, S. 322) haben diefs bei der Schiefsbaumwolle beobachtet. Sie fanden, dafs bei Erhitzung im Oelbade Schiefsbaumwolle sich nicht entzündet bei 130°, bei 150° nach 12 Minuten, bei 170° nach 30 Secunden, bei 200° nach 12 Secunden und bei 230° augenblicklich.

Es werden hier die den Wänden des Gefäfses anliegenden Theilchen zuerst zerlegt; die hierbei entwickelte Wärme theilt sich den nächstliegenden Theilchen mit, welche mithin schon eher ihre Zerlegungstemperatur erhalten. Jedes Theilchen erhält also seine Wärme aus zwei Quellen: dem Oelbade und der Zerlegung der Nachbartheilchen. Ist endlich die Erhitzung vom Oelbade aus soweit fortgeschritten, dafs

1) Gasom. Methoden S. 257.

die Zersetzungswärme allein die Zerlegung hervorruft, so hat man Explosion.

Freilich können bei einem so zusammengesetzten Körper wie Schiefsbaumwolle mehrere Umstände im Spiele seyn; vielleicht sind z. B. die Zersetzungsproducte mit der Temperatur veränderlich, was eine Veränderung der Zersetzungswärme bedingen würde.

Chlorstickstoff und unterchlorige Säure können durch einfaches Berühren mit einem andern Körper oder durch einen Stofs explodiren, was bei der Schiefsbaumwolle nur dann der Fall ist, wenn der Stofs die Erwärmung bis zur Entzündungstemperatur steigert. Es ist also hier die Zersetzung eines einzelnen Theilchens hinreichend zur Explosion der ganzen Masse. Sie explodiren auch bei einer gewissen Temperatur, können sich aber unmöglich bei einer niedrigeren Temperatur als die Schiefsbaumwolle ohne Explosion zersetzen; wirklich findet diefs auch nie statt bei Chlorstickstoff und unterchloriger Säure.

Eine eingehende Untersuchung der explodirenden Körper kann nur lehren, ob sich diese auf thermische Wirkungen allein zurückführen lassen: was sich in dieser Art nicht erklären läfst, gehört in das Gebiet der Affinität.

II. Katalytische Wirkung.

Da der erregende Körper hier unverändert bleibt, so kann er selbstverständlich nur auf die Affinität einwirken, und keineswegs Energie entwickeln. Nur diejenigen Veränderungen kann er hervorrufen, wo keine Wärme absorbirt wird. So verbindet Platin H und O, wobei Wärme entwickelt wird; ebenso zerlegt es HO_2, wobei das nämliche stattfindet, kann aber weder NO oder HO_2 bilden, noch Wasser zerlegen. So zerlegt auch Kupferoxyd chlorsaures Kali, dabei wird Wärme frei. HO_2 und AgO zerlegen sich gegenseitig: beide Körper entwickeln Wärme in diesem Falle.

Wenn HO_2 mit Silber-, Gold-, Quecksilber- oder Platinoxyd in Berührung kommt, entwickeln beide Körper Sauerstoff. Nach Favre entwickelt HO_2 für jedes Gramm O,

welches frei wird, 1303 Calorien. Wenn wir nun voraussetzen, dafs für jedes Gramm O aus HO_2, auch 1 Gramm O aus dem Metalloxyd sich entwickelt, wie Thenard bei HO_2 und PbO_2, Wöhler bei HO_2 und MnO_2 fanden [1]), so ist jedenfalls die Zersetzung derjenigen Oxyde unmöglich, welche wie Kali, Natron, mehr Wärme bei der Zerlegung absorbiren. Bei Kupfer mit der Verbindungswärme 683, Blei 266 würde sie theoretisch, d. i. hinsichtlich der Wärme, möglich seyn. Falls sie nicht eintritt, liegt dieſs an der Affinität.

Die Gase *C* werden sich also nie auf diese Art bilden können; nur bei den Gasen *A* und *B* ist es möglich. Die Wasserbildung mittelst Platin läfst sich freilich auf die bei der Condensation der Gase freiwerdende Wärme zurückführen [2]); im Allgemeinen kann dieſs aber die Ursache der Verbindung nicht seyn, da Platin auch N und H zu Ammoniak verbindet, was bei einfacher Erwärmung nicht gebildet wird. Die eigentlich katalytische Wirkung mufs also wohl in einer eigenthümlichen Modification der gegenseitigen Lage der Molecüle gesucht werden.

Riche (*Leçons de Chimie, Paris, pag.* 401) erwähnt, dafs mittelst katalytischer Wirkung platinirter Kohle sich sehr leicht JdH bildet, ein der dritten Gattung zugehöriges Gas. Er fügt aber hinzu, dafs die Kohle stark geglüht werden mufs, in welchem Falle diese Wärme die für die Verbindung erforderliche Wärme liefern kann. Dieſs widerspricht aber keineswegs obengenanntem Satz, wo der erregende Körper und die Gase von gleicher, meist gewöhnlicher, Temperatur vorausgesetzt werden.

III. Der elektrische Funke.

Die Wirkung des elektrischen Funkens ist theilweise eine thermische, wie auch Plücker bei seinen Untersu-

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 269.

2) Die interessanten Versuche von Graham über den Durchgang der Gase durch Kautschuck (Pogg. Ann. Bd. 129, S. 549) sind mit dieser Hypothese nicht ganz im Einklang, da hier flüssiger Wasserstoff und Sauerstoff, ohne Wasser zu bilden, zusammenkommen sollten.

chungen über die Spectra der Gase annimmt. Hieraus folgt, dafs Funken von hinreichender Intensität alle Gase in ihre Elemente zersetzen; wirklich sah Plücker[1]) im Spectrum von NH_3 die Linien von N und H, bei NO_2 die von N und O, bei HO die von H und O. Das Spectrum zeigt, dafs diese Gastheilchen im Glühen sind. Wir müssen hierbei annehmen, dafs die elektrische Entladung eine aufserordentliche Hitze zu entwickeln im Stande ist.

Ist der Strom weniger intensiv, und also die entwickelte Hitze eine geringere, so können Verbindungserscheinungen stattfinden. Hieraus erklärt sich, wie der Funke sowohl zwei Elemente zur Verbindung bringen kann, als auch das gebildete Product zerlegen, wie z. B. mit Wasser der Fall ist.

Obengenannte Eintheilung der Gase kommt nun bei den Verbindungen wieder in Betracht. Bei den Gasen C, wie NO, kann die Verbindung nur auf dem Wege des Funkens stattfinden, da dieser hier aufser der Affinitätszunahme die zur Verbindung erforderliche Energie liefern mufs. Explosive Verbindung kann hier nie stattfinden.

Diefs zeigt zugleich, dafs die Wirkung des Funkens nicht auf eine rein thermische zurückzuführen ist, da NO sich bei Erwärmung von N und O nicht bildet.

Bei andern Gasen, wie H und O, CO und O kann die Verbindung der ganzen Masse mittelst eines einzelnen Funkens stattfinden. Sobald einige Atome H und O sich unter der Wirkung des Funkens vereinigen, erwärmt die bei der Verbindung frei werdende Wärme die übrigen Theilchen zu einer für die Verbindung hinreichenden Temperatur. Bei den Gasen *C* ist diefs unmöglich, aber auch bei denen *B*. Ammoniak bildet sich auf dem Wege des Funkens aus N und H. Zwar wird hierbei, wie bei HO, Wärme frei, da aber N und H sich bei einfacher Erhitzung nicht verbinden, kann diefs auch hier der Fall nicht seyn, und die Bildung kann nur stattfinden vermöge des Funkens, wo dieser die Affinität steigert. Explosive Verbindung kann also nur bei

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 81.

der ersten Gattung *A* stattfinden, aber auch hier nicht immer. Es reicht nicht hin, dafs bei Verbindung Wärme entwickelt wird: die Wärmemenge mufs offenbar diejenige Erhitzung der noch nicht verbundenen Theilchen hervorrufen, wobei diese sich verbinden können. Hiervon ist BrH ein Beispiel. Es wird bei der Glühhitze gebildet und entwickelt hierbei Wärme. Dennoch verbinden sich nach Riche (Jahresbericht für Chemie 1858, Seite 101) Br und H »beim fortgesetzten Durchschlagen des Funkens einer Inductions-Elektrisirmaschine,« und also auf dem Wege des Funkens. Die entwickelte Wärme ist hier aber eine viel geringere, als bei Wasser. Sie beträgt bei der Bildung von BrH per Aeq. (H = 1 Gramm) 9322, indem sie bei Wasser 29413 Calorien ist. Indessen bezieht sich diese Zahl für BrH auf flüssiges Brom, und hier ist vom Dampfzustande die Rede. Man findet nun folgendermaafsen die Verbindungswärme von Brom im Dampfzustande. BrB bildet sich bei der Glühhitze, gesetzt bei 563°; die Favre'sche Zahl beziehe sich auf 0°, wobei wir bemerken, dafs es auf einige Grade mehr oder weniger nicht ankommt. Wir berechnen jetzt folgendermaafsen *A* und *B* aus der Formel $F = W + B - A$.

Die totale latente Verdampfungswärme für Brom ist nach Regnault = 50,95. Die bei der Dampfbildung in äufsere Arbeit umgesetzte Wärme ist unbeträchtlich.

Ferner ist die specifische Wärme:

vom gasförmigen Brom = 0,0555
» » Wasserstoff = 3,409
» » Bromwasserstoff = 0,08
der Siedpunkt von Brom = 63°.

Für Brom hat man also:

$50{,}95 + 500 \times 0{,}0555 = 78{,}80$ und für 80 Gramm 6304 Cal.,
für H: $3{,}409 \times 5{,}63 \ldots\ldots\ldots = 1919$ »
$A = 8223$ Cal.

Für BrH:

$563 \times 0{,}08 = 45{,}04$ und für 81 Gramm $B = 3648$ Cal.

Man hat also nach der Gleichung

$9322 = W + 3648 - 8223$ $\qquad W = 13897$

für die Arbeit, welche bei der in der Glühhitze eintretenden Verbindung verbraucht ist.

Nimmt man statt 563 die Temperatur des Siedpunktes 63°, so erhält man fast die nämliche Zahl 13204, was von Wichtigkeit ist, da es schwer hält zu bestimmen, bei welcher Temperatur die auf dem Wege des Funkens liegenden Br- und H-Theilchen sich verbinden.

Die Mengen Br und O, welche sich mit einem Gramm H verbinden, sind 80 und 8 Gramm und man hat also pro Aeq. 81 Gramm BrH gegen 9 Gramm Wasserdampf, deren spec. Wärmen pro Gramm 0,080 [1]) und 0,4805 sind und also

$$\begin{aligned} &\text{bei BrH } 81 \times 0{,}08 = 6{,}48 \text{ ,Cal.} \\ &\text{bei HO } 9 \times 0{,}4805 = 4{,}3245 \text{ »} \end{aligned}$$

Es sind nun auf dem Wege des Funkens eine Reihe Br- und HO-Theilchen gebildet. Denken wir uns diese im Kreise herum von den Elementen von 6BrH- und 6HO-Theilchen umgeben, so hat man für die specifische Wärme eines jeden Systemes

$$\left.\begin{matrix} \text{BrH} \\ 80 \times 0{,}055 + 1 \times 3{,}409 \end{matrix}\right\} 6 + 81 \times 0{,}08 = 53{,}33$$

$$\left.\begin{matrix} \text{OH} \\ 8 \times 0{,}217 + 1 \times 3{,}409 \end{matrix}\right\} 6 + 9 \times 0{,}48 = 35{,}19$$

1) Ich habe keine Bestimmung der specifischen Wärme von BrH gefunden und mich mit einer Annäherung begnügen müssen. Nimmt man die specifische Wärme des Bromwasserstoffs bei constantem Drucke dem Volumen nach gleich der der Luft, was nicht viel abweichen wird, da sie für ClH nach Clausius = 0,982 ist und die für BrH gröfser seyn mufs, so findet man für die spec. Wärme, verglichen mit Wasser, $\frac{0{,}2375}{2{,}798} = 0{,}085$, wo für die Dichtigkeit von BrH 2,798 genommen ist.

Andererseits findet man nach der Garnier'schen Regel (Daguin, *physique I, p.* 869), dafs die spec. Wärme × dem mittleren Atomgewicht = 37,5 ist, für diefs Gewicht $\frac{1000 + 12{,}5}{2} = 506{,}25$, welches bei Division in 37,5 ergiebt 0,074. Ich habe den mittleren Werth 0,08 genommen.

und also für die Temperatur bei Division in die entwickelte Wärme

$$\frac{13897}{53{,}33} = 260 \qquad \frac{29413}{35{,}19} = 836.$$

H und O verbinden sich schon bei 300°, also mufs hier Explosion eintreten. Bei BrH ist die Temperatur viel zu niedrig, da es sich bei der Glühhitze bildet, und der von Riche gefundene Vorgang läfst sich also aus diesen Zahlen im Voraus ableiten. Möchte man Anstofs nehmen an der Zahl 6, so würde doch fast das nämliche Verhältnifs erhalten werden, wenn man eine andere Zahl dafür annimmt.

Bei der Zerlegung mittelst des elektrischen Funkens findet die Wirkung wieder auf dem Wege des Funkens statt, geschieht also ohne Explosion, wo die Verbindung explosiv ist, da bei der Zersetzung wieder Energie von dem Funken geliefert werden mufs. Nur die Zersetzung der Gase *C* kann explosiv seyn, braucht es aber ebensowenig wie die Bildung von BrH. Ist also die Verbindung explosiv, so ist die Zerlegung es nie, und umgekehrt; es kann aber vorkommen, dafs in keinem Falle Explosion eintritt.

Ganz diesen Betrachtungen gemäfs fand Buff, dafs Ammoniak mittelst des Funkenstroms einer kräftigen Elektrisirmaschine nur allmählig auf dem Wege des Funkens zersetzt wird. NO_2 wird langsam zerlegt, dagegen NO leicht[1]). Cyan wurde fast nicht zerlegt; hierzu scheint die Temperatur des Funkens zu niedrig gewesen zu seyn.

Plücker fand, dafs in Geisler'schen Röhren Wasserdampf, Ammoniak, Stickoxydul, Stickoxyd und salpetrige Säure sogleich zerlegt werden. Das dritte und fünfte Gas gehört zu den Gasen *C*; die übrigen Gase aber nicht. Sie sind aber in diesen Röhren in so aufserordentlich geringer Menge vorhanden, dafs die Wärme des Funkens wohl hinreicht zum Zuführen der erforderlichen Wärmemenge.

Obenbeschriebenes Verhalten beruht indessen auf dem Satze, dafs die Verbindungswärme, welche bekanntlich mit der Temperatur sich ändert, nicht das Zeichen wechselt,

1) Fortschr. der Physik 1860, S. 501.

d. i. das zwei Körper bei allen Temperaturen Wärme entwickeln bei der Verbindung. Indessen widerstreitet es, so viel ich einsehe, keinem bekannten Gesetz, das Gegentheil in einigen wahrscheinlich seltenen Fällen anzunehmen. Es wäre vielleicht nicht unmöglich, beim Durchführen dieser Betrachtungen auf bekannte Erscheinungen, Wirkungen zu entdecken, die sich nur mittelst dieser Annahme erklären lassen.

(Schluſs im nächsten Heft.)

VIII. *Ueber die mikroskopische Zusammensetzung der Phonolithe;* *von Ferdinand Zirkel in Lemberg.*

Seitdem man Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Phonoliths angestellt und dabei das Resultat gewonnen hatte, daſs ein Antheil desselben bei der Behandlung mit Säuren eine Zersetzung erleidet, indem seine Kieselsäure sich gallertartig abscheidet, hat man auch versucht, diesen löslichen Antheil in mineralogischer Hinsicht zu deuten. Da die Klüfte und Hohlräume der phonolitischen Gesteine Zeolithe, zumal Natrolith in Menge beherbergen, so nahm man keinen Anstand, diese Substanzen auch in der Gesteinmasse selbst vorauszusetzen und ihnen das Gelatiniren mit Säuren, sowie auch den Wassergehalt, welchen das Gestein liefert, zuzuschreiben. In letzterer Zeit hat man indessen auch noch an den Nephelin, ein gegen Säuren auf ähnliche Weise sich verhaltendes Mineral, gedacht. Berechtigt war diese Vermuthung dadurch, daſs man, allerdings in höchst seltenen Fällen, deutlich erkennbare Nephelinkrystalle in den Phonolithen eingewachsen gefunden hatte. So sah Breithaupt sechsseitige Säulen nelkenbraunen Nephelins in dem Phonolith von Holeukluk bei Proboscht (Böhmen), entdeckte G. Rose frische Nephelinsechs-

ecke in den Phonolithen, welche Overweg im Kicklah-Gebirge in Tripolis geschlagen hatte, beobachtete ferner Jenzsch Hexagone von Nephelin in Phonolithen des böhmischen Mittelgebirges. Auch ist in dem zersetzbaren Antheil gar mancher Phonolithe die Wassermenge offenbar allzu gering, um denselben lediglich als zeolithische Substanz interpretiren zu können, während andrerseits der beträchtliche Natrongehalt desselben vortrefflich auf Nephelin paſste. Daſs der unlösliche Bestandtheil der Phonolithe in den meisten Fällen vorzugsweise aus Sanidin bestehe, ist stets wahrscheinlich gewesen.

Bei dieser, immerhin spärlichen und ungewissen, nur auf Vermuthungen gegründeten Kenntniſs von der mineralogischen Zusammensetzung der Phonolithe, durfte man sich durch das Mikroskop, welches für die Untersuchung so manches kryptokrystallinischen Gesteins Hülfe leistet, näheren Aufschluſs versprechen. Ist wirklich der Nephelin auch in denjenigen Phonolithen, in welchen er keine erkennbaren Krystalle bildet, — und dazu gehören fast sämmtliche Vorkommnisse dieses Gesteins — als wesentlicher Gemengtheil in mikroskopischen Individuen zugegen, so muſs es gelingen, denselben in pelluciden Dünnschliffen bei starker Vergröſserung zu erkennen.

Um diese Frage zu lösen und zugleich die sonstigen mikroskopischen Gemengtheile der anscheinend homogenen Phonolithgrundmasse zu ermitteln, habe ich von zahlreichen Phonolithen verschiedener Fundorte Dünnschliffe angefertigt und dieselben mit dem Mikroskop untersucht. Im ganzen gelangten, um die Beobachtungen und Vergleichungen möglichst weit auszudehnen, Phonolithe von 26 verschiedenen Fundorten, (namentlich aus der Lausitz, Böhmen, der Rhön, dem Hegau, Centralfrankreich) zur Untersuchung und von einzelnen derselben wurden mehrere Dünnschliffe präparirt. Die folgenden Mittheilungen über die mikroskopische Zusammensetzung dieser Phonolithe bilden einen vorläufigen Abschnitt einer schon weit fortgeführten gröſsern Arbeit, welche jene allzuwenig zu Rathe gezogene Untersuchungs-

methode auf die kryptokrystallinischen Gesteine überhaupt, das dunkelste Gebiet der Petrographie anwendet. Nur langsam schreiten solche Untersuchungen fort, da abgesehen von der grofsen Vorsicht und der Nothwendigkeit einer oft wiederholten Prüfung, welche bei mikroskopischer Beobachtung geboten sind, jedes Resultat durch das immer zeitraubende, oft schwierige Präpariren von Dünnschliffen mühsam erkauft werden mufs. Es ist kaum erforderlich, hinzuzufügen, dafs sich nicht nothwendig alle anderen Phonolithe in der nun zu erwähnenden Weise verhalten, wenn es auch höchst wahrscheinlich ist, dafs sie sich der einen oder anderen untersuchten Varietät anschliefsen.

Die einzigen Untersuchungen, welche in dieser Richtung vorliegen, sind diejenigen, welche Jenzsch, der schon früh den Werth des Mikroskops schätzte, an Phonolithen des böhmischen Mittelgebirges angestellt hat (Zeitsch. d. d. geol. Ges. VIII, 1856, S. 180). Er fand in den frischen Gesteinen deutliche kleine grüne Hornblendsäulchen, Sanidin und vereinzelte schwarze opake Partien (titanhaltiges Magneteisen); auf die Anwesenheit des Nephelins in der Grundmasse hat Jenzsch jedoch nur aus chemischen Gründen, sowie weil dieses Mineral an einigen Punkten in böhmischen Phonolithen erkennbare Krystalle bildet, geschlossen und er hat dasselbe nicht leibhaftig und deutlich als solches in mikroskopischen Krystallen beobachtet.

Sanidinkrystalle sind im Allgemeinen in nicht besonders reichlicher Anzahl in dem Phonolithgemenge vorhanden; kleinere, mit bloſsem Auge nicht sichtbare bilden dagegen einen Hauptbestandtheil desselben; beide stellen sich unter dem Mikroskop der Hauptsache nach als wasserklare Substanz dar, welche, wie die Krystallmasse, auch im Grofsen rissig ist, von vielen parallelen Sprüngen durchzogen erscheint. Die Umgränzung der Sanidine ist gewöhnlich noch scharf, mitunter aber sind die Ränder schon angegriffen und es findet keine deutliche Scheidung zwischen Sanidin und dem umgebenden Gesteinsgemenge statt, indem die Zeolithisirung des letztern auch den erstern einigermafsen mitbe-

troffen hat. Auf den Spältchen, von denen der Sanidin durchzogen ist, ist die zeolitische Lösung in bisweilen wohlerkennbarer Weise eingedrungen und hat dort bald eine gelblichgraue feinkörnige Masse, bald nebeneinandergereihte feine Fäserchen von derselben Farbe abgesetzt; die dazwischen gelegenen Krystalltheile erscheinen aber selbst dann noch völlig wasserklar z. B. Ph. der Milseburg in der Rhön, vom Oderwitzer Spitzberg in der Lausitz, von Salesl bei Aussig in Böhmen: ein $\frac{1}{2}$ Zoll langer Sanidinkrystall aus dem Ph. des Milleschauer Donnersbergs in Böhmen ist in der Mitte von einer schon mit bloſsem Auge sichtbaren Spalte durchsetzt, entlang, welcher die Feldspathmasse in eine trübe Substanz umgewandelt ist, die sich in feinen Zweigen in die noch frische Masse hinein verästelt; sehr gut ist der mikroskopische Verlauf dieser Umwandlung im polarisirten Licht zu erkennen, worin der klare Sanidin und das Umwandlungsproduct zwei ganz verschiedene Farben tragen. Von den Sanidinen sind übrigens sehr viele im polarisirten Licht deutlich als Karlsbader Zwillinge charakterisirt.

Merkwürdig sind die Sanidinkrystalle der Phonolithe wegen der überaus grofsen Anzahl von verschiedenen Mineralien, welche sich in mikroskopischen Individuen in denselben eingewachsen finden und offenbar während der Bildung dieser Krystalle eingeschlossen wurden. Es erscheinen darin: *a*) in grofser Verbreitung winzige, wasserklare, sechsseitige Täfelchen von *Nephelin*, welche namentlich in der Nähe der äuſseren Feldspathränder eingeschlossen sind. Sind diese Ränder schon von der Umwandlung erfaſst, so sind diese erreichbaren Nepheline dabei halb trübe geworden, während die nach der Mitte zu gelegenen noch vollkommen klar und durchsichtig geblieben sind. Sehr schön zeigen sich diese Nephelinchen im Sanidin, z. B. des Ph. der Pferdekuppe in der Rhön, des Teplitzer Schloſsbergs, von Salesl, vom Kletschenberg in Böhmen usw. Die Nepheline scheinen als Einschluſs im Sanidin das Bestreben zu haben, ganz dünne sechsseitige Blättchen zu bilden; längere Nephelinsäulchen wurden nur wenige Male, z. B. im Sani-

din des Ph. vom Oderwitzer Spitzberg, vom Milleschauer beobachtet. Die Hexagone erreichen gewöhnlich einen beträchtlichen Grad der Kleinheit. Der Sanidin dient in den Phonolithen gewissermaafsen als Antiquitätenkammer: sollten selbst in einer Gesteinsmasse die Nepheline fast sämmtlich schon der zeolithisirenden Umwandlung anheimgefallen seyn, so dafs es schwer fällt, sich von der Gegenwart oder dem frühern Vorhandenseyn dieses Minerals in der Grundmasse zu überzeugen, so durchforsche man die gröfsern, klaren Krystalle des wenig angreifbaren Sanidins und man wird höchst wahrscheinlich in ihnen die unverkennbaren winzigen Hexagone als gerettete Zeugen dafür eingewachsen finden. Dasselbe gilt für den Fall, dafs in einem trachytischen Phonolith die Nepheline zwischen den zahlreichen andern Gemengtheilen aufserordentlich versteckt seyn sollten, so dafs man leicht Gefahr läuft, sie in dem eigentlichen Gesteinsgewebe zu übersehen. *b*) Grüne, kleine *Hornblendesäulchen*, in weitaus geringerer Anzahl; *c*) die unten zu erwähnenden bald längeren, bald kürzeren farblosen *Krystallnädelchen* in besonders grofser Menge eingewachsen z. B. im Phonolith vom Schülerberg bei Herwigsdorf, Lausitz; *d*) schwarze, undurchsichtige *Magneteisenkörnchen*; *e*) sehr seltene, kleine *Noseane*, z. B. im Sanidin des Ph. vom Oderwitzer Spitzberg, von der Roche Sanadoire am Mont-D'or (Durchmesser 0,01 Mllm.). Besonders reich an solchen Einschlüssen sind u. a. die grofsen Sanidine des Ph. vom Milleschauer Donnersberg; sie enthalten eine ungeheure Menge von Nephelinsechsecken vorzugsweise an den Rändern eingeschlossen, während die Mitte absolut frei davon ist. Diese Hexagone liegen hier gewöhnlich in einer Reihe hintereinander und zwar sind diese Reihen den Rändern der Sanidindurchschnitte parallel; dann und wann verlaufen auch zwei Nephelinreihen neben einander. Einmal zählte ich in der das Gesichtsfeld erfüllenden Sanidinsubstanz 28 winzige Sechseckchen, wovon das gröfste nur 0,006 Mllm., das kleinste weniger als 0,001 Mllm. mafs; stellenweise sind die aufser Hornblendesäulchen und Magneteisenkörnchen in grofser

Menge eingewachsenen farblosen Krystallnädelchen (*c*) ebenfalls mit ihren Längsaxen streng parallel den Sanidinrändern gestellt; sie sind mitunter nur 0,003 Mllm. lang und 0,0008 Mm. breit. Nur wenige der gröfsern Sanidine giebt es in den Phonolithen, welche nicht stellenweise mikroskopische runde oder eiförmige, wie es scheint, vollkommen leere Höhlungen enthalten, ganz so wie sie ebenfalls mikroskopisch in den natürlichen und künstlichen Glasmassen vorkommen und wohl zweifelsohne durch die Entwickelung von Gasen während der Bildung hervorgebracht wurden. Diese Gasporen besitzen gewöhnlich nur ein oder zwei Tausendstel Mllm. im Durchmesser und liegen in der Regel schichtweise zusammengruppirt, wovon man sich durch Hinauf- und Herabbewegen des Präparats vermittelst der Mikrometerschraube sehr gut überzeugen kann, indem dann der Verlauf der geneigten Porenschichten in der klaren Feldspathmasse bis zu ihrem untern Ende hervortritt. Flüssigkeitseinschlüsse mit beweglichem Bläschen habe ich in den vielen Hunderten von phonolithischen Sanidinen, welche durchmustert wurden, trotz angestrengten Suchens, nirgends gefunden. In den Sanidinen der Phonolithe von Kunersdorf und vom Oderwitzer Spitzberg in der Lausitz, vom Kletschenberg in Böhmen und vom Hohentwiel im Hegau erschienen dagegen einige spärliche aber sehr deutliche Einschlüsse von bräunlichgelber Farbe mit zwei Bläschen, welche nach ihrem ganzen Aussehen unzweifelhafte Glaseinschlüsse sind (vgl. dar. später bei Hornblende); andere, nicht so seltene winzige Einschlüsse mit nur einem Bläschen sind zu klein, um die Entscheidung zu wagen, ob es ebenfalls Glaseinschlüsse, oder vielleicht Flüssigkeitseinschlüsse sind, deren Bläschen sich nicht bewegt.

Den, wie Eingangs erwähnt, in den Phonolithen vermutheten *Nephelin* habe ich in der That in der Grundmasse aller untersuchten als mikroskopischen Gemengtheil und zwar gewöhnlich in sehr reichlicher Menge aufgefunden. Er bietet sich dar als kleine scharfbegränzte wasserklare, oder etwas graulich angehauchte, durchsichtige Figuren von

vorzugsweise sechseckiger, sehr oft aber auch länglich rechteckiger Form. Die Sechsecke stellen die Ansicht auf die Geradendfläche oder den Durchschnitt parallel dieser Fläche, die Rechtecke den Durchschnitt parallel der Hauptaxe der Nephelinsäule dar. Je mehr man das Auge an den Anblick gewöhnt, desto besser treten die einzelnen Gestalten in der Phonolithmasse hervor: namentlich dann sieht man sie sehr deutlich abgegränzt, wenn man die Nicols um 45° kreuzt. In den Dünnschliffen erscheinen gewöhnlich bei weitem mehr Sechsecke als Rechtecke, was ohne Zweifel daher kommt, dafs die von den Handstücken parallel der Schieferung abgeschlagenen dünnen Phonolithscherben ebenfalls parallel der Schieferung geschliffen wurden und im Gestein wie die Sanidintafeln mit ihren Längsflächen, so die gewöhnlich kurzen Nephelinsäulchen mit ihren Geradendflächen gröfstentheils parallel dieser Schieferung gelagert sind. Verhältnifsmäfsig wenige Rechtecke sieht man z. B. in dem Ph. von Olbersdorf und von der Lausche in der Lausitz, von Nestomitz und dem Kletschenberg in Böhmen, von Widdersheim in der Rhön. Recht zahlreiche Rechtecke bieten sich dar z. B. in den Ph. von Kunersdorf, dem Oderwitzer Spitzberg, von Klein-Ostheim bei Aschaffenburg, von der Pferdekuppe, vor allem aber in dem der Milseburg; hier erlangen z. B. die Sechsecke einen Durchmesser bis zu 0,025 Mllm., die Rechtecke eine Länge bis zu 0,01 Mllm. Einige dieser letztern Längsschnitte durch Nephelinsäulchen zeigten eine schwache Abstumpfung der vier rechten Winkel, was der Combination eines Dihexaëders mit der Säule und Endfläche entspricht. Die Rechtecke unterscheiden sich übrigens immer deutlich von den leistenförmigen Sanidindurchschnitten, auch wird man nie in den Fall kommen, die farblosen kleinen Nephelinhexagone mit den gröfsern durch ihre eigenthümliche Structur ausgezeichneten sechsseitigen Figuren des Noseans zu verwechseln, am allerwenigsten, wenn beide Mineralien frisch sind. Die kleinen Sechsecke haben recht häufig eine etwas unregelmäfsige, verzerrte, mitunter auch

abgerundete Form; scharfe Hexagone von nur 0,002 Mlm kann man noch ganz vortrefflich erkennen.

Bei gekreuzten Nicols erscheinen sämmtliche im gewöhnlichen Licht farblosen Rechtecke, auch diejenigen, welche einen quadratischen Umrifs haben, entschieden farbig. Von den Sechsecken wird auch ein Theil farbig zum Beweise, dafs bei diesen die optische Axe nicht mit der Mikroskopaxe zusammenfällt; der gröfsere Theil aber — und das sind gerade die regelmäfsigsten — wechselt nur Helligkeit in Dunkelheit.

In den an ausgeschiedenen Krystallen, zumal auch an Sanidin reicheren sog. trachytischen Phonolithen, wozu namentlich ein Theil der böhmischen (z. B. von Salesl, vom tollen Graben bei Wesseln, von Marienberg, Rübendörfel, Rongstock, vom Bafsstreicher Steinbruch bei Binowe), ferner der französischen (z. B. von der Roche Sanadoire) gehört, sind die mikroskopischen Nephelinkrystalle bei weitem nicht so reichlich vertreten und auch lange nicht so gut erkennbar, als in den bis jetzt erwähnten, mehr oder weniger fettglänzenden, homogen aussehenden und krystallarmen eigentlichen Phonolithen. Dort versteckt sich der Nephelin oft zwischen den Feldspäthen und ist dann wegen der vollkommenen Farblosigkeit und Durchsichtigkeit seiner Substanz nur schwer zu finden; stellenweise zeigen sich aber doch zarte sechsseitige Blättchen oder es gucken an den klaren Stellen unter den andern Gemengtheilen drei oder vier Randkanten seiner gröfsern mikroskopischen Hexagone mit den characteristischen Winkeln von 120° hervor. Freilich wird derjenige, welcher zuerst solche trachytähnlichen, noch dazu vielleicht bereits umgewandelten Gesteine untersucht, den Nephelin wahrscheinlich in dem Dünnschliff übersehen; hat man sich aber durch das Studium der frischern Varietäten des nephelinreichen eigentlichen Phonoliths mit der Art und Weise des Auftretens, sowie mit der Formausbildung dieses Minerals vertraut gemacht, so werden auch in diesen Gesteinen, falls sie nicht allzu zersetzt sind, die charakteristischen Hexagone nicht entgehen. Allerdings darf man die

Vergrößerung nicht zu gering wählen und das Mikroskop muſs eine stark auflösende Kraft besitzen. Im Ph. von Sasbach, in welchem stellenweise der Feldspath sehr stark vorwaltet, stellenweise aber auch der Nephelin ziemlich reichlich vertreten ist, und auch ausnahmsweise gröſse Nepheline vorkommen, maaſsen die kleinsten, noch ganz gut erkennbaren, nur 0,005 Mllm. im Durchmesser, im Ph. vom Marienberg bei Aussig die größten 0,022 Mllm., die kleinsten 0,004 Mllm.

Es ist immerhin eine eigenthümliche petrographische Erscheinung, daſs der Nephelin, dessen mikroskopische Krystalle an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig lassen, abweichend von dem Sanidin fast stets nur in solch winzigen, weder mit bloſsem Auge noch mit der Lupe in den Handstücken oder Dünnschliffen erkennbaren Individuen auftritt. Gröſsere Nepheline werden vielleicht nur von vier oder fünf Orten als Einsprenglinge in Phonolithen erwähnt. So war z. B. dieses Mineral gar nicht bekannt in denen der Rhön und der Lausitz, welche gerade so zahlreiche und schön ausgebildete mikroskopische Nephelinkrystalle enthalten.

Das Umwandlungsproduct des Nephelins ist im Allgemeinen demjenigen des gleich zu erwähnenden Noseans recht ähnlich: es scheint jedoch, daſs der Nephelin erst viel später der Zersetzung verfällt, als der Nosean. Die Umwandlung beginnt mit einem stellenweisen Trübewerden der nephelinreichen Partien und dabei werden die Umrisse der sonst scharfbegränzten Figuren etwas verwischt; in dem Dünnschliff sieht man dann mit bloſsem Auge in schief auffallendem Licht diese von der Verwitterung angegriffenen Stellen als trübe, matte, graulichweiſse oder gelbliche Fleckchen. Das Erzeugniſs der vollendeten Umwandlung ist eine lichtschmutziggelbliche, bald etwas körnige, bald etwas verworren- oder parallel-faserige Masse, welche im polarisirten Licht Farbenwechsel zeigt. Die parallel gelagerten Fasern sind gewöhnlich von unregelmäſsiger Länge, weshalb dieses Faser Aggregat an zwei gegenüberliegenden Rändern wie ausgefranzt aussieht. Hier und da blicken in einem solchen

Stadium dann wohl noch höchst spärliche gerettete Nephelinchen gewissermaafsen unter einem Schleier hervor. Ohne Bedenken darf man behaupten, dafs dieses Umwandlungsproduct ein Zeolith sey und zwar ist es höchst wahrscheinlich der auf Grund des starken Natrongehalts im Nephelin entstehende Natrolith. Das Mikroskop lehrt, dafs ganz ähnliche Zersetzungsproducte, wenn auch in geringem Maafse, schon in die gröfsern noch ganz frisch aussehenden Nepheline der bekannten Gesteine vom Katzenbuckel im Odenwald und vom Löbauer Berg in Sachsen sich eingeschlichen haben. Das mikroskopische Zersetzungsproduct des Nephelins ist wie das des Noseans allerorten dasselbe. Es ist nun wohl keinem Zweifel unterworfen, dafs das Gelatiniren der Phonolithe mit Säuren vorzugsweise von dem Nephelingehalt herrührt. Indem durch die Säure Magneteisen (und Nosean) ebenfalls gelöst, Hornblende und Sanidin vermuthlich auch nicht ganz verschont werden, kann das Gelöste natürlich das chemische Bild des Nephelins nicht deutlich darstellen. Dafs Zeolithe allein nicht das Gelatiniren verursachen, geht schon daraus hervor, dafs bei den einzelnen Phonolithen die Mengen des Gelösten mit den Wassermengen nicht im Verhältnifs stehen.

Durch den Augenschein kann man sich davon überzeugen, dafs die in den Handstücken erkennbaren gröfsern Krystalle von *Hornblende* in den Dünnschliffen grasgrüne oder etwas graulichgrüne Durchschnitte liefern und man wird daher auch die durch alle Grade der Dimensionen mit ihnen verbundenen, ganz ebenso gestalteten und beschaffenen mikroskopischen grünen Partikel darin nur als Hornblende betrachten können. Mitunter nimmt anderswo freilich auch der Durchschnitt des Augits eine grünliche Farbe an, weit häufiger noch aber wird dieser gelblichbraun, wie es für den Augit der Basalte charakteristisch ist (der Augit des Nephelinits von Löbau erscheint im Dünnschliff röthlichbraun mit einem Stich in's Violette); zudem ist Augit als erkennbarer Gemengtheil in Phonolithen fast gar nicht bekannt. Die Hornblende ist in mikroskopischen Säulchen

ein Gemengtheil wohl sämmtlicher Phonolithe und selbst diejenigen, bei welchen man in Handstücken nichts davon erblicken kann (z. B. viele Phonolithe der Rhön, Lausitz usw.), erweisen sich unter dem Mikroskop, selbst schon bei Betrachtung eines Dünnschliffs mit der Lupe, als Hornblende in Menge haltend.

Die kleinern Hornblendesäulchen sind sehr schön pellucid, grasgrün und namentlich in den nephelinreichen Phonolithen sehr gleichmäfsig kreuz und quer durch die ganze Masse vertheilt. Diese Säulchen sind bald einfache Individuen mit deutlicher Endigung, bald Aggregate parallel gelagerter und dünnerer Stengel und dadurch an den Enden mitunter ausgefranzt und an den Seitenrändern nicht allemal geradlinig begränzt; mitunter läuft auch eine breitere einfache Hornblendsäule an ihren beiden Enden in schmälere Fasern aus, welche wie Zinken einer Gabel erscheinen. So beschaffen ist z. B. die mikroskopische Hornblende im Ph. von der Milseburg, von der Pferdekuppe (Rhön), von Nestomitz (Böhmen), von Olbersdorf und dem Schülerberg bei Herwigsdorf (Lausitz). Im Ph. von Nestomitz, dessen Handstück gar keine mit freiem Auge erkennbaren Hornblendekrystalle enthielt, erreichten die gröfsten dieser grünen, richtungslos umhergestreuten Säulchen eine Länge von 0,15 Mllm, eine Breite von 0,05 Mllm., im Ph. von der Milseburg maafsen die längsten Hornblendesäulchen 0,6 Mllm., die breitesten 0,08 Mllm.; stets stechen sie vortrefflich gegen die umgebende, bei grofsem Nephelinreichthum fast farblose Masse ab. Eigenthümlich ist die wohl durch Zwillingsverwachsung hervorgebrachte Erscheinung, welche einige der gröfsern Hornblenden von Salesl darbieten: die im Umrifs als einfache Individuen erscheinenden Säulen waren im polarisirten Licht der Länge nach aus parallelen, abwechselnd breitern und schmälern, sehr schön verschiedenfarbigen und scharf abgegränzten Streifen zusammengesetzt. Im Ph. von der Milseburg bildet die Hornblende aufser den Säulchen auch sehr zierliche Gruppen von zahlreichen, strahligen, dünnen Nadeln, welche von einem Punkt aus nach allen Rich-

fungen divergiren, an ihren Enden in feine, unregelmäfsig ausgezogene Spitzen auslaufend. Diese excentrisch-spiefsigen Gruppen, etwas lichter grasgrün oder gelblichgrün gefärbt, sind wie die Hornblendesäulen ganz frisch und scharf und liegen in dem Nephelin-Sanidin-Aggregat eingewachsen, selbst da, wo das letztere eine theilweise Umwandlung erlitten hat, davon nicht einmal an ihren feinsten Punkten berührt. Der Durchmesser dieser strahligen Gruppen steigt bis zu 0,005 Mllm. hinab; im polarisirten Licht sehen sie sehr hübsch aus, da dann die einzelnen Fasern gewöhnlich verschiedene Farben tragen. In mehreren Phonolithen, welche die Hornblende in besonders kleinen Säulchen und Körnchen enthalten, sind diese stellenweise zu länglichen krystallähnlichen Hanfwerken zusammengruppirt, welche mit schwarzen Magneteisenkörnchen durchspickt sind, so z. B. der Ph. vom Oderwitzer Spitzberg, in welchem die zierlichen lichtgrünen Hornblendesäulchen mitunter bis zu 0,003 Mllm. Kleinheit herabsinken, ferner im Ph. vom Schülerberg bei Herwigsdorf (Lausitz), vom Marienberg bei Aussig, vom tollen Graben bei Wesseln usw. Die kleinsten Hornblendepartikel sind zwar immer scharfbegränzt, aber doch ohne deutliche Krystallformen darzubieten. Ueberaus fein sind die Hornblendepartikel in den Ph. von Klein-Ostheim bei Aschaffenburg und von Widdersheim (Rhön). Der Ph. vom Kletschenberg weist die hübsche Erscheinung auf, dafs um gröfsere Noseansechsecke kleine grüne Hornblendesäulchen alle tangential angeordnet sind und so einen grünen Kranz bilden; ganz ähnliches bieten die Leucitophyre des Laacher Sees dar, wo es aber die etwas gerundeten Leucitkrystalle sind, welche in dieser Weise von grünen Säulchen umgeben werden.

In den Hornblendekrystallen der Phonolithe, zumal der gröfsern derselben, finden sich nun ebenfalls verschiedenartige Einschlüsse, wenngleich in spärlicherer Anzahl als in den Sanidinen. Farblose sechsseitige Nepheline sind im ganzen nur sehr selten eingewachsen (z. B. Milseburg, Marienberg, Salesl), desto häufiger sind als krystallinische Ein-

schlüsse die unten zu erwähnenden farblosen Krystallnädelchen und schwarze undurchsichtige Magneteisenkörner. Jene Krystallnädelchen, welche gewöhnlich kreuz und quer in der Hornblende stecken, erreichen mitunter eine Länge von 0,035 Mllm. bei nur 0,005 Mllm. Breite. Durch Hinauf- und Herabbewegen des Präparats kann man sich überzeugen, dafs die schwarzen scharfrandigen Magneteisenkörner wirklich in der Hornblende ein-, und nicht etwa auf dieselbe aufgewachsen sind.

Aufserdem liegen nun in den gröfsern pelluciden Hornblendekrystallen Gebilde, welche Jeder, der sich mit der mikroskopischen Untersuchung halbglasiger und krystallinischer Felsarten beschäftigt hat, auf den ersten Blick als Glaseinschlüsse erkennen wird. Die Feldspathe der Obsidiane und trachytischen Pechsteine sind bekanntlich oft überaus reich an charakteristischen mikroskopischen Partikeln von Glassubstanz, welche von dem aus dem Schmelzflufs sich ausscheidenden Krystall eingehüllt wurden und stets dieselbe Farbe besitzen, wie die den Krystall umgebende Glasmasse. Die Gebilde in den phonolitischen Hornblendekrystallen weisen eine solche Aehnlichkeit damit auf, dafs sie, obschon hier eine Glasmasse, auf welche sie, wie dort, zurückzuführen wären, nicht in solcher Weise erscheint, gleichwohl als nichts anderes gedeutet werden können. Ganz dieselben Glaseinschlüsse fand ich übrigens auch in den grünen wohl gewifs der Hornblende (oder Augit?) angehörenden Säulchen, welche man vermittelst des Mikroskops in grofser Menge in trachytischen Pechsteinen der verschiedensten Gegenden (Baula und Hamnerfjord auf Island, Ungarn, Neuseeland usw.) eingewachsen gewahrt. Die Glaspartikel sind uns Zeugen dafür, dafs der Phonolith in seinem ursprünglichen Zustand aus einer geschmolzenen Masse entstand, welche indessen vollkommen (oder fast vollkommen) krystallinisch wurde und deren Reliquien in den Hornblendekrystallen aufbewahrt werden. Sie haben hier gewöhnlich mehr oder weniger rundliche Umrisse und besitzen ein oder mehrere, durch die Contraction des Glases oder auch durch

Aufnahme eines Gases entstandene, dunkelumrandete und unbewegliche Bläschen; über die Kriterien, durch welche man diese Glaseinschlüsse, von den Flüssigkeitseinschlüssen, welche von andern Gesteinsmineralien beherbergt werden, unterscheiden kann, vergl. Neues Jahrb. für Miner. 1866, S. 780. Diese Glaseinschlüsse sind in den gröfsern Hornblenden der Phonolithe, namentlich der feldspathreichen, eine so überaus häufige Erscheinung, dafs einzelne Beispiele anzuführen vollkommen überflüssig ist. Die gröfsten der ausgezeichneten Glaseinschlüsse in der Hornblende vom Marienberg maafsen 0,02 Mllm. in der Länge, 0,012 Mllm. in der Breite; sehr schöne mit mehreren Bläschen liegen in der vom Schülerberg bei Herwigsdorf. Ist der Glaseinschlufs grofs und der Schliff gerade sehr dünn, so dafs keine darunter oder darüber liegende Substanz störende Farbenerscheinungen zeigen kann, so bemerkt man, dafs jener bei gekreuzten Nicols dunkelschwarz wird. Es liegt auf der Hand, dafs diefs aber nur eine seltene Ausnahme ist und dafs in weitaus den meisten Fällen der von Hornblendesubstanz allseitig umhüllte Glaseinschlufs beim Drehen des Nicols die Farbenerscheinungen der erstern mit durchmachen mufs [1]).

Alle diese Einschlüsse verschiedener Art, mit Ausnahme der Nepheline, finden sich in noch gröfserer Menge in den Augiten der Basalte. Wie in den Graniten und Felsitporphyren vorzugsweise der Quarz der Träger der Flüssigkeitseinschlüsse ist, so sind in den vulkanischen krystallinischen

1) Unvergleichlich schön sind die Glaseinschlüsse in der Hornblende des Gesteins vom Hauenstein, noch öfter von Schlackenwerth, in dessen Hohlräumen der bekannte Mesolith (Thomsonit) vorkommt. In einer Hornblende, lang 0,23 Mm., breit 0,125 Mm., waren in einer Ebene 78 eiförmige Glaseinschlüsse zu zählen, keiner ohne, manche mit zwei Bläschen; der gröfste dieser Einschlüsse maafs 0,004 Mm. im längsten Durchmesser. In diesen Hornblenden fand ich auch den gröfsten Glaseinschlufs, den ich je beobachtet; ein unregelmäfsig gestaltete, mit hervorstehenden Ecken und einspringenden Winkeln versehene graue Glasmasse, die in der gröfsten Länge 0,077 Mm., in der gröfsten Breite 0,034 Mm. maafs. Das kreisrunde, wie eine dunkelschwarze Kugel erscheinende Bläschen hatte 0,0085 Mm. im Durchmesser.

Gesteinen vorzugsweise Augit und Hornblende, in den glasigen die Feldspäthe die Träger der Glaseinschlüsse. Noch zu erwähnen ist der innere, sehr regelmäfsige Aufbau mancher gröfsern Hornblendkrystalle namentlich in den trachytischen Phonolithen, z. B. des von Salesl, von der Roche Sanadoire; ihr Durchschnitt offenbart, dafs sie aus concentrischen, einander umhüllenden Zonen von verschiedenen Farbennuancen zusammengesetzt sind, welche recht scharf gegen einander abstechen und deshalb wohl ursprünglich bei dem Wachsthum der Krystalle durch schichtweise Aufeinanderlagerung bald eisenreichern, bald eisenärmern Materials, nicht durch spätere Umwandlungsprocesse entstanden sind, wogegen auch spricht, dafs zuweilen zwischen zwei dunkleren Schichten wieder eine lichtere steckt. Mitunter beobachtet man im Innern einen gröfsern, gleichgefärbten Kern, dessen äufserer Rand durch eine Reihe winziger Glaseinschlüsse eingefafst wird; darum legen sich alsdann mehrere verschiedengefärbte, von Glaseinschüssen freie Zonen. Bisweilen sind auch gerade auf der Gränze zwischen zwei solchen Zonen Magneteisenkörnchen reihenförmig vertheilt. Die einzelnen concentrischen Schichten, auf denen die Hornblende aufgebaut ist, sind übrigens oft nicht einmal 0,01 Mllm. breit. Ganz dieselbe Erscheinung boten auch unzählige Mal die grofsen gelblichbraunen Augitdurchschnitte in Basalten, eine ähnliche oft die Feldspäthe in Laven dar. In den gröfsern Hornblendekrystallen finden sich noch stellenweise angehäufte mikroskopische rundliche leere Höhlungen (Gasporen), von ganz derselben Art, wie sie auch in den Sanidinen vorkommen. In den meisten Phonolithen stellt die Hornblende, wie schon erwähnt, ganz frische, noch viel besser als der Feldspath erhaltene Substanz dar, und hat sicherlich weder zur Zeolithbildung, noch zu einer Ausscheidung des Magneteisens das Material dargeboten.

Ferner macht der *Nosean* einen Gemengtheil fast aller gewöhnlichen Phonolithe aus. Bis jetzt war dieses Mineral — abgesehen von seinem Auftreten in den Leucitophyren des Laacher Sees (Rieden), den eigenthümlichen dortigen

Gesteinen von Olbrück, von [illegible] bei Rieden, bei neuen Untersuchungen auch in dem Basalt vorkommt, sowie im Hauyinophyr von Niedermendig — nur in einem Phonolithen des südlichen Hegaus, und zwar in einem an meinem sonstigen deutlich erkennbaren Krystallen armen, in der nächsten Nähe des Phonolithen aus der Lausitz, aus dem nördlichen Böhmen, der Rhön, Centralfrankreich etc. ist der Nosean in Dünnschliffen, in denen er ursprünglich immer so in Fragmenten aufzufinden ist, nur selten mit voller Deutlichkeit wahrnehmbar, mit dem Mikroskop jedoch stets zu erkennen. Die ursprünglich homogenen Noseanfragmente erscheinen vorherrschend als Sechsecke, immer seltener als Vierecke je nachdem sie [illegible] durchschnitten ist, und erweisen sich frisch in polarisirtem Licht deutlich als regulär krystallisirende Substanz in der wechselnden Lage der Krystalle und bei allen Durchschnitten durch dieselbe stets nur einfache Lichtbrechung zeigend. Sehr häufig sind zwei, drei oder selbst mehrere Noseane zusammen gewachsen. Die Sechsecke sind oftmals ziemlich stark in die Länge gezogen. Vor allem wird aber der Nosean durch die eigenthümliche, überall wiederkehrende mikroskopische Beschaffenheit seiner Krystalle charakterisirt. Stellt man die Untersuchungen über diese seltsame Mikrostructur zuerst an den unverkennbaren bis zu 1½ Linien grofsen Noseanen des Olbrücker Gesteins, der oft noch gröfseren des Riedener Nosean-Leucitophyrs und des Gesteins vom Perlerkopf (alle in der Umgegend des Laacher Sees) an, so wird man in Stand gesetzt, dieses Mineral in den kleinsten mikroskopischen Kryställchen überall, wo immer es in den Phonolithen auftritt, wiederzuerkennen.

Es ist keineswegs leicht, mit Worten ein Bild von der Mikrostructur des Noseans zu geben, welche zweifelsohne die sonderbarste ist, die bis jetzt für irgend ein Mineral bekannt wurde. Ist auch das Aussehen der einzelnen Krystalle unter dem Mikroskop manchmal ein verschiedenes, so offenbart sich doch das charakteristische der Ausbildungsweise immer und überall. Die gröfseren Noseane [illegible] gewöhnlich nach aufsen zu eine dunkelbraunschwarze

dunkelbläulichschwarze Hülle um einen lichtern Kern; dieser schwarze Rand ist in der Regel ziemlich gut gegen das lichte Innere abgetrennt, ohne jedoch irgendwie scharfe Gränzen aufzuweisen: es findet zwischen beiden eine rasche und plötzliche Verwaschung statt; bei Noseanen des Perlerkopfs zieht sich aber diese innerliche Verwaschung fast bis zur Mitte der Krystalle hinein. Die dunkle Hülle ist bei manchen aufsen noch von einer wasserklaren Zone umsäumt, welche sich im polarisirten Licht als ebenfalls noch zum Noseankrystall gehörig erweist. Auch bei den kleinern Noseanen ist diese dunkle Hülle sehr häufig ausgebildet und es ist eigenthümlich, dafs diese bei den gröfsern Krystallen durchschnittlich von nicht viel anderer Breite ist, als bei den kleinern; sie beträgt gewöhnlich 0,02 bis 0,03 Mllm.: die mitunter um die Noseane vom Perlerkopf auftretende lichte Zone mifst hier in der Regel ebenfalls 0,02 bis 0,04 Mllm. in der Breite.

Das Innere sowohl der gröfsern als der kleinern Noseane ist es nun, welches in besonders eigenthümlicher und verschiedenartiger Weise ausgebildet ist. Sehr häufig stellt dasselbe bei schwacher Vergröfserung eine lichtgelblichgraue, oder lichtbläulichgraue, gewissermafsen wie mit Staub erfüllt aussehende Masse dar, aus welcher sich einzelne schwarze Pünktchen herausheben. Namentlich charakteristisch sind aber feine, lange, gerade und schwarze Striche, gewöhnlich nicht einmal 0,001 Mllm. breit, welche sich innerhalb dieser centralen Masse regelmäfsig rechtwinkelig durchkreuzen; bisweilen wird aber noch in deutlicher Weise das rechtwinkelige Netzwerk der schwarzen Striche von andern durchschnitten, welche, wie es scheint, mit jenen Winkel von resp. 30°, 60°, 120° bilden. Besonders in den weniger grofsen Noseanen sind diese schwarzen Pünktchen und die schwarzen, fadenähnlichen, zartern oder gröbern Striche in allen möglichen Graden der Anzahl vorhanden. Bald sind der Punkte, namentlich im Centrum des Krystalls, so viele, dafs ein schwärzlichblaues oder graulichschwarzes fast unentwirrbares körnerähnliches Haufwerk derselben mit ein-

zelnen dickern erscheint, aus welchem sich dann, namentlich wo es etwas lockerer ist, die noch schwärzern Striche immer gut hervorheben; bald sind dieser rechtwinkelig netzförmig einander durchkreuzenden Striche so viele, dafs sie über die dunkeln Pünktchen das Uebergewicht erlangen. Ueberaus häufig gewahrt man bei den gröfsern Noseanen in der nach innen verblassenden Zone des äufsern schwarzen Randes ebenfalls diese feinen, schwarzen Striche, welche aus der Masse jener Zone auslaufen, radienartig eine Strecke weit nach dem Innern des Krystalls zu strahlen und immer dünner werdend, dann verschwinden.

Mitunter verläuft zwischen dem schwarzen Rand und dem centralen Pünktchenhaufwerk eine schmale, ganz klare Zone. Die kleinern Noseane besitzen oft lediglich eine äufsere, wasserklare Zone, dann beginnt, indem der oben erwähnte schwarze Rand vermifst wird, nach innen zu die Masse graulich zu werden; Pünktchen stellen sich ein, die Striche blicken durch, die Pünktchen nehmen an Zahl zu und die Mitte bietet ein dichtes Aggregat von Pünktchen und Strichen dar. So, ohne schwarze Hülle, sind auch sehr viel Noseane der Phonolithe beschaffen. Selbst fehlt bisweilen jene klare Hülle und der ganze Nosean erscheint als ein nach aufsen lockeres Haufwerk von Pünktchen und Strichen. Ganz kleine Noseane, z. B. im Leucitophyr von Rieden, sind sogar ganz dunkel, immer aber deutlich vom Magneteisen zu unterscheiden.

An begünstigten Stellen sieht man nun bei sehr starker Vergröfserung, dafs jene schwarzen, fadenähnlichen Striche nichts anderes sind, als Reihen derselben, sehr dicht hintereinander in einer geraden Linie gelegenen dunkeln Pünktchen. Ferner bemerkt man mitunter sowohl in jener verblassenden Zone auf der Innenseite, als an der nach aufsen gekehrten Umgränzung der schwarzen Noseanhülle ganz deutlich, dafs diese selbst nur eine innige Anhäufung derselben schwarzen Pünktchen ist, wodurch ihre dunkle Farbe erzeugt wird. Dann und wann hat auch namentlich der bläulichschwarze Rand selbst eine ziemlich deutlich punk-

tirte Zusammensetzung. Bei sehr starker Vergrößerung will es auch scheinen, dafs die lichtbläulichgraue oder lichtgelblichgraue Grundfarbe der centralen Krystallmasse von unendlich feinen derartigen Pünktchen herrühre. Ueber die Natur dieser oft erwähnten Pünktchen vgl. später.

Da wo die innere Noseanmasse weniger von den Pünktchen durchsprenkelt und von den Strichen durchzogen ist, finden sich in derselben (zumal in den gröfsern Noseanen der Laachersee-Gesteine) ächte rundlich-eiförmige Glaseinschlüsse bis zu 0,02 Mllm. lang, 0,012 Mllm. breit von gelber, braungelber oder grauer Substanz mit einem, auch mehreren Bläschen, oft auch statt gröfserer Bläschen durch und durch feinporös; die überaus deutliche Umgränzung des Glases gegen die Noseanmasse zu erscheint in einer für die Glaseinschlüsse überhaupt charakteristischen Weise ganz schmal und licht; das Bläschen dagegen ist oft so dunkel umrandet, dafs sich kaum ein lichtes Centrum desselben darbietet. Mitunter ist die Umrandung der Glaseinschlüsse zackenartig eingesägt. Diese Glaseinschlüsse, ganz dieselben wie sie auch in den benachbarten Leuciten der Laacher Gesteine liegen, sind oft in sehr beträchtlicher Anzahl in den Noseanen versammelt (z. B. Perlerkopf) und sinken zu bedeutender Kleinheit hinab. In einem Noseankrystall von 0,55 Mllm. Durchmesser waren in einer Ebene selbst bei schwacher Vergrößerung 17 der schönsten Glaseinschlüsse erkennbar; sehr häufig sind sie reihenartig neben einander gruppirt. Im polarisirten Licht erweisen sich übrigens diese Einschlüsse, wenn anders man an ihrer Natur zweifeln könnte, ganz unverkennbar als einfachbrechende Masse.

Aufser den Glaseinschlüssen kommen nun auch spärlichere (in den Noseanen von Melfi sehr reichliche) aber vortrefflich davon unterscheidbare, verhältnifsmäfsig grofse Poren in den Noseanen vor, welche wegen ihres, mit dem feinen Rande der Glaseinschlüsse im scharfen Gegensatz stehenden, sehr breiten und dunkeln Randes, entweder leer oder mit einer Materie angefüllt seyn müssen, deren Brechungsindex sehr von dem des Noseans verschieden ist. In

einigen derselben bemerkt man ein ganz deutliches kleines Bläschen, und da dieses sich in einigen beobachteten Fällen, wenngleich nur schwach hin und her bewegt, so ist es nicht zweifelhaft, dafs diese Gebilde Einschlüsse einer Flüssigkeit sind, wie sie auch in den Leuciten vorkommen. In andern derselben gewahrt man kein solches Bläschen, und diese scheinen leere, oder mit irgend einem Gas erfüllte Hohlräume zu seyn.

Neben diesen verschiedenartigen Gebilden erscheinen nun gleichfalls ausgezeichnet deutlich fremdartige Krystalle als eine wesentliche Einwachsung in der Noseanmasse. Diese Krystalle finden sich namentlich in den kleinern Noseanen da, wo die obenerwähnten schwarzen Pünktchen und fadenähnlichen Striche zurücktreten. Es sind schwarze, bald längere, bald kürzere Nadeln, oben und unten mitunter deutlich durch zwei schief aufeinander stehende Linien abgestutzt, mitunter etwas abgerundet endigend, mitunter auch an einem Ende keulenartig verdickt. Die gröfste beobachtete Nadel mafs 0,028 Mllm. in der Länge, 0,005 in der Breite. Beachtenswerth ist es, dafs diese Nadeln sich niemals wirr durchkreuzen, sondern immer ganz regelmäfsig angeordnet sind, indem sie, ohne einzeln gegenseitig zum Durchschnitt zu gelangen, parallel gelagert zwei Systeme bilden, welche einander rechtwinklig durchkreuzen. Vereinzelte andere sind dann dazwischen gestreut, welche, wie es scheint, in strenger Gesetzmäfsigkeit mit jenen die Winkel von resp. 30, 60 und 120° bilden. Die Nadeln sind gewöhnlich tiefschwarz, scheinen mitunter an den Rändern röthlich oder gelblichbraun durch; stellenweise erscheinen auch die Nadeln vollkommen gelblichroth, oder es kommen Nadeln vor, welche zum Theil schwarz und opak, zum Theil gelblichroth pellucid sind. Neben diesen deutlichen Krystallen liegen auch rundliche oder eiförmige, körnerartige, bald gröfsere, bald kleinere Gebilde, von ebenfalls schwarzer oder brauner Farbe und, wie es scheint, von vollkommen derselben Substanz, da zwischen den winzigen runden Körnchen und den längsten nadelförmigen Krystallen alle Uebergänge

in Gestalt und Dimensionen vorkommen. Die länglichen Körner besitzen eine solche Lage, dafs sie sich mit ihren Längsaxen ganz regelmäfsig in das Nadelnetz einordnen. Die zusammengruppirten Krystallnadeln bilden mitunter im Innern der Noseandurchschnitte einen schmalen concentrischen, der äufsern schwarzen Hülle entsprechenden Ring. Ueber die Natur dieser schwarzen Kryställchen kann man vorderhand noch keine Vermuthung wagen: sie kommen übrigens nicht etwa auch als selbständige Gemengtheile in der Gesteinmasse vor.

Die gröfsern Noseane zeigen in ihrem Innern recht häufig keine durchgängig gleiche mikroskopische Textur; ein und derselbe Krystall besteht hier aus einer lichtbläulichgrauen oder lichtgelblichgrauen, bei schwacher Vergröfserung scheinbar homogenen Masse, bietet dort ein Haufwerk dunkler Pünktchen dar, welche bald lockerer, bald dichter zusammengefügt, bald von den schwarzen Strichen durchkreuzt, bald von diesen frei sind, zeigt hier ein netzartiges Gewebe der schwarzen Striche, fast ohne dazwischengestreute Pünktchen, dort eine Ansammlung der oben erwähnten dunkeln Krystallnadeln, dort eine Reihe gröfserer und kleinerer gelber Glaseinschlüsse oder leerer Höhlungen.

Es fragt sich nun noch, was die mehrfach erwähnten dunkeln Pünktchen sind, die sich bei schwächerer Vergröfserung in der inneren Masse der Noseane zeigen. Bei einer Vergröfserung von 750 lösen sich an manchen Stellen der gröfsern Noseane oder bei einigen Krystallen überhaupt diese Pünktchen zum Theil in rundliche oder eiförmige Gebilde auf, welche nahezu sämmtlich, wenigstens alle, welche grofs genug sind, es zu zeigen, ein oder mehrere (bis zu vier) kleine unbewegliche Kreischen oder wenigstens Pünktchen enthalten; es sind diefs ohne Zweifel mit Bläschen versehene Glaskörner, die sich auch durch ihre lichtgrünlichgelbe Farbe auszeichnen und einen deutlichen Uebergang in die grofsen unverkennbaren, oben erwähnten Glaseinschlüsse aufweisen. Stellenweise waren bei einer Vergröfserung von 750 in einem Gesichtsfeld und in *einer* Ebene

gewifs 200 bis 300 solcher winziger Glaskörnchen in der Noseanmasse zu sehen, und bei der geringsten Drehung der Mikrometerschraube hoben sich wieder unzählige andere tiefer gelegene hervor (mitunter erscheinen in andern Noseanen, namentlich schön am Schorenberg, offenbar wieder dieselben Glaskörnchen, aber nicht sämmtlich mit Bläschen versehen). Bei solcher Vergröfserung gewahrt man aber auch stellenweise mit den Glaskügelchen gemengt, stellenweise für sich allein auftretend, schwarze opake Körnchen, welche gerade so aussehen, wie bei schwächerer Vergröfserung diejenigen, von denen oben erwähnt wurde, dafs sie mit den schwarzen Kryställchen in ersichtlichem Zusammenhang stehen. Es scheint demzufolge gewifs zu seyn, dafs die dunkeln Pünktchen bald Glaskügelchen, bald opake schwarze Körnchen, beide von sehr winzigen Dimensionen sind; möglicherweise ist auch ein kleiner Theil derselben ungeheuer minutiöse Gasporen oder Flüssigkeitseinschlüsse; es liegt nahe, zu vermuthen, dafs die lichtgelblichgraue oder lichtbläulichgraue Farbe der Noseanmasse, in welcher die dunkeln Pünktchen hervortreten, durch noch kleine Gebilde dieser Art, welche sich der Erkennung entziehen, hervorgebracht werde. Die erwähnten charakteristischen schwarzen fadenähnlichen Striche sind wohl jedenfalls stets nur eine sehr dichte perlschnurartige Aneinanderreihung der schwarzen Pünktchen, und nur ein unentwirrbares Haufwerk der letztern ist es unzweifelhaft, wodurch der schwarze äufsere Noseanrand erzeugt wird [1]).

1) Dem Inhalt dieser Blätter liegt es allzufern, auch die Mikrostructur der eigenthümlichen seltneren rothen Noseane (Rieden am Laacher See, Melfi) zu erörtern, da derartige bis jetzt in den Phonolithen nicht gefunden wurden. Was in dem erwähnten dunkel erscheint, zeigt sich in diesen roth: rothe Hülle, rothe Fadennetze, rothe Kryställchen, ohne dafs es scheint, als ob dieses Roth Zersetzungsproduct sey. Der blaue Hauyn von Melfi hat ganz dieselbe Mikrostructur wie die bläulichen Centra der schwarz umrandeten Noseane, und er ist vielleicht nur ein der dunkeln Hülle entbehrender Nosean. Es wäre nicht unmöglich, dafs ein Zusammenhang existire zwischen dem seltsamen Schwefelsäuregehalt und der seltsamen Mikrostructur dieser Mineralien; worin dieselbe aber bestehe, kann man zur Zeit noch kaum ahnen.

Zahlreiche Krystalle, welche die oben erwähnten charakteristischen Eigenthümlichkeiten an sich tragen, hatte ich nun in den verschiedensten Phonolithen beobachtet, auch bemerkt, dafs dieselben immer das Licht einfach brechen, aber ihre mineralogische Natur blieb mir so lange unklar, bis ich Dünnschliffe des Gesteins von Olbrück und des Leucitophyrs von Rieden präparirte und nun erkannte, dafs es Noseane sind, welche diese sonderbare Mikrostructur besitzen. An dem Olbrücker Gestein wurden darauf auch Studien über die Umwandlung der Noseane angestellt, und nun erhielten auch jene grofsen, schmutzig-graulichgelben, stellenweise excentrisch faserigen Sechsecke, welche ich schon in vielen etwas zersetzten Phonolithen wahrgenommen, ihre richtige Deutung als umgewandelte Noseane, deren centrale Mikrostructur dabei mehr oder weniger verwischt wurde.

Die in der Umwandlung begriffenen Noseane stellen gewöhnlich eine schmutzig-graulichgelbe Masse von sechseckiger (oder viereckiger) Umgränzung dar, deren Ränder oft nach aufsen einigermaafsen verwaschen, oft aber auch noch unvermuthet scharf sind. Wie bei den frischen, sind mitunter mehrere Sechsecke zusammengewachsen. Häufig verläuft aufsen ein lichtgelblicher Rand, dann folgt nach innen eine dunkelgraue Zone, während das Centrum lichter grau ist und darin bald das Pünktchenhaufwerk, die Strichnetze oder die schwarzen Kryställchen noch zu sehen, bald diese Gebilde ebenfalls schon der Zersetzung zum Opfer gefallen sind. An den Noseanen von Olbrück kann man sehr deutlich verfolgen, welches Schicksal die äufsere schwarze Hülle erleidet: dieselbe zerbröckelt dabei förmlich, indem die Verwitterung in sie eindringend, sie auflockert, sie besteht dann aus einzelnen, von einander getrennten, gliedartig neben einander gelegenen, im Innern noch dunkeln, aufsen schon ganz lichtschmutzig verwaschenen Fetzen und löst sich zuletzt, eine sehr wechselnde Breite erlangend, ganz allmählich nach innen und nach aufsen in eine unrein graue oder gelbe, bald faserige, bald körnige Masse auf. Bei sehr fortgeschrittener Umwandlung wird die vormalige Noseanmasse stellen-

weise oder durch und durch excentrisch verworren oder eisblumenähnlich faserig. Im Beginn dieser Processe hat der Nosean gewöhnlich noch sein einfaches Brechungsvermögen bewahrt und solche Sechsecke erscheinen bei parallelen Nicols licht, bei gekreuzten total dunkel; in weitern Stadien der Zersetzung, namentlich wenn die Fasern sich zu bilden anfangen, brechen diese Sechsecke das Licht doppelt und liefern bei gekreuzten Nicols ein hübsches, oft mosaikartig verschieden gefärbtes Bild. In seinem vollkommen verwitterten Zustande würde man den Nosean wohl kaum mehr als solchen erkennen, wenn man nicht eben diese Entwickelung durch die ganze Reihe der Uebergangsglieder verfolgt hätte.

Im Allgemeinen unterliegt der Nosean weit rascher und vollkommener der Zersetzung als der Nephelin. Durchweg kann man behaupten, dafs die an Nosean verhältnifsmäfsig reichsten die verwittertsten sind; so enthalten die noseanreichen vom Hohenkrähen und Teplitzer Schlofsberg 3,19 und 2,75 Proc. Wasser, während die noseanarmen, nephelinreichen gar nicht so sehr verwittert sind, wie der geringe Wassergehalt bei den Ph. von Olbersdorf (0,71), der Lausche (1,18), von Nestomitz (1,29), von der Pferdekuppe (1,34) erweist.

Einige der Phonolithe, welche ganz deutlichen Nosean enthalten, sind chemisch untersucht worden, ohne dafs die Analysen einen Schwefelsäuregehalt aufwiesen. Bedenkt man indessen, dafs das Gestein von Olbrück, welches »graublaue, granatoëdrische Krystalle in solcher Anzahl umschliefst, dafs auf einem Quadratzoll Fläche etwa 12 dieser (deutlich sichtbaren) Krystalle liegen«, (G. vom Rath) nur 0,69 (nach einer älteren Analyse nur 0,35) Proc. Schwefelsäure hat, so kann es nicht befremden, dafs die Schwefelsäure, welche durch die in manchen Phonolithen nur spärlich und gewöhnlich mikroskopisch vorhandenen Noseane offenbar nur in spurenhafter Menge geliefert wird, den Analytikern entgangen ist. In dem verhältnifsmäfsig noseanreichen Ph. vom Hohenkrähen (Hegau) hatte dagegen C. G. Gmelin

schon 1828 in Schwefelsäure 0,12 Proc. und Spuren von Chlor nachgewiesen. Schill fährt in dem Ph. von Oberschaffhausen (Kaiserstuhl) Spuren von Schwefelsäure und Chlor, Engelbach in dem vom Hinterhof bei Salzhausen (Hessen) 0,008 Chlor, Struve in dem vom Rothenberg bei Brüx, H. Meyer in dem vom Marienberg bei Aussig Spuren von Chlor an. Indem ich von mehreren Phonolithen, in welchen ich Nosean erkannt hatte, eine gröfsere Pulvermenge, als sie gewöhnlich zur Analyse verwandt wird, durch Salzsäure zersetzte, glückte es mir auch, in dem Gesteine (z. B. vom Milleschauer Donnersberg und Teplitzer Schlofsberg in Böhmen, von der Steinwand in der Rhön, vom Oderwitzer Spitzberg in der Lausitz) in der That Schwefelsäure und zwar in wohlbemerkbarer Quantität nachzuweisen.

Einen fernern mikroskopischen Gemengtheil der meisten untersuchten Phonolithe, welcher aber gewöhnlich nicht eben reichlich eingewachsen ist, bilden farblose, dünne *Krystallnadeln* von ganz demselben Aussehen und ganz derselben Gestalt, wie diejenigen, welche auch in der Grundmasse der Basalte, der basaltischen und trachytischen Laven viel verbreitet sind, wie diejenigen, welche in ungeheurer Menge in der Glasmasse der trachytischen Pechsteine, der Perlite und zahlreicher Obsidiane erscheinen und hier die eigentlich entglasende Substanz darstellen, wie diejenigen ferner, welche die Leucite der Leucitophyre, die Quarze der Granite und Felsitporphyre so häufig durchspicken. In den Phonolithen sind diese Nädelchen bald in verhältnifsmäfsig gröfserer, bald von geringerer Länge nach allen verschiedenen Richtungen zwischen den einzelnen Gemengtheilen eingewachsen. Dafs sie auch von den wachsenden gröfsern Sanidin- und Hornblendekrystallen in ihre Masse eingeschlossen wurden, ist schon oben erwähnt. Ihr Durchschnitt stellt zwei parallele Linien dar, die an beiden Enden mit einander verbunden sind, wobei die Endigung häufig ganz unregelmäfsig zu seyn scheint, rundlich, in eine Spitze angezogen, mit verschieden schiefem Winkel abgestutzt. Namentlich reich an

solchen Krystallnädelchen scheinen die stark nephelinhaltigen Phonolithe, z. B. der von Nestomitz, vom Kletschenberg, von Olbersdorf, von der Lausche (bei Zittau); sehr verbreitet auch im Ph. von der Pferdekuppe, am reichlichsten aber in dem vom Hohentwiel, wo es stellenweise förmlich von ihnen wimmelt. Welchem Mineral dieselben angehören, ist mit Gewifsheit nicht zu entscheiden, da ihre Krystallform nicht erkannt, und ihre chemische Beschaffenheit natürlich nicht ermittelt werden kann. Am ehesten scheinen sie indessen eine feldspathartige, wenn auch vielleicht nicht an allen Orten ihres Vorkommens gleich chemisch constituirte Substanz zu seyn.

Schwarze, undurchsichtige, gewöhnlich sehr scharf begränzte, aber unregelmäfsig gestaltete Körner, welche weder in den Handstücken noch in den Dünnschliffen mit freiem Auge beobachtbar, ohne Ordnung und durchgehends ziemlich gleichmäfsig durch die Masse wohl sämmtlicher Phonolithe vertheilt sind, können für nichts anderes als für *Magneteisen* gehalten werden, was unter anderm dadurch bestätigt wird, dafs sie sich in dem mit Säuren behandelten Phonolithpulver unter dem Mikroskop nicht wiederfinden. Zudem hat man auch das Magneteisen schon häufig in gröfsern Körnern als Gemengtheil der Phonolithe erkannt. Diese mikroskopischen Körner sind dieselben, wie sie sich in Basalten, Trachyten, Laven, Pechsteinen, Grünsteinen usw. in stets getreuer Aehnlichkeit wiederfinden; sie erscheinen auch, wie erwähnt, als Einschlüsse in den gröfsern Sanidinen und Hornblenden der Phonolithe. Selbst enthalten die gröfsern Magneteisenkörner, aber nur höchst selten (Salesl), farblose Nepheline eingeschlossen: ist das Magneteisenkorn dünn, so zeigt sich darin scheinbar ein scharf sechsseitig begränztes ausgeschnittenes Loch, welches jedoch bei gekreuzten Nicols durch die dann eintretende Dunkelheit des Nephelinhexagons gar nicht zu beobachten ist. In dem Ph. der Pferdekuppe mafs z. B. das gröfste dieser mikroskopischen Magneteisenkörner 0,21 Mllm. in der Länge, 0,09 Mllm. in der Breite; alle Dimensionen sind vertreten bis zu schwarzen Körnchen

von kaum 0,001 Mllm. Durchmesser. Verhältnifsmäfsig sehr spärliche Magneteisenkörner umschliefst der Ph. von der Milseburg, besonders dicke der vom Milleschauer Donnersberg und vom Oderwitzer Spitzberg, besonders feine der von Widdersheim. Es ist wohl nicht Zufall, sondern durch den beiden Mineralien gemeinsamen Eisengehalt zu erklären, dafs so sehr häufig die Magneteisenkörner gerade an kleine grüne Hornblendesäulchen geheftet sind, eine Erscheinung, die sich in überraschend ähnlicher Weise in den trachytischen Pechsteinen wiederholt. Mitunter verläuft eine Reihe von Magneteisenkörnern gerade auf dem äufsern Rande eines Hornblendedurchschnitts und fafst denselben so ringsum ein. Es ist übrigens merkwürdig, dafs in Gesteinen, welche doch manchmal schon so tiefeingreifenden Umwandlungsprocessen unterlegen sind, die Magneteisenkörner gewöhnlich noch so scharfbegränzt erhalten sind: nur sehr selten bemerkt man in den stark zersetzten Phonolithen um diese Körner eine röthlichbraune Zone von Eisenoxydhydrat.

Mit bloſsem Auge erkennbare *trikline Feldspäthe* sind bekanntermafsen in den Phonolithen ganz überaus selten und bis jetzt blofs von G. Rose einmal in dem des Schreckensteins bei Aufsig aufgefunden worden. Unter den mikroskopischen Gemengtheilen der Phonolithe gelang es mir nur sehr wenige Male, und zwar nur in den trachytähnlichen Phonolithen Böhmens und einem Centralfrankreichs, welche sich durch den grofsen Feldspathgehalt von den nephelinreicheren eigentlichen Phonolithen auszeichnen, trikline Feldspäthe aufzufinden. Bei polarisirtem Licht sieht man z. B. in einem Dünnschliff des Ph. von Salesl ganz prachtvoll fein und verschiedenfarbig gestreifte Feldspathkrystalle, bald gröfsere, bald kleinere; mitunter sind diese schönen Krystalle in gröfseren einfach farbigen Sanidinen eingewachsen oder seitlich darangewachsen. Die einzelnen farbigen Striche, welchen den Lamellen dieser polysynthetischen Krystalle entsprechen, erlangen oft eine unglaubliche Feinheit und Dünne, indem sie unter 0,0015 Mllm. Dicke hinabsinken. In einem Dünnschliff des trachytischen Phonoliths von der

Roche Sanadoire (Mont-D'or) fanden sich drei verhältnifsmäfsig grofse trikline Feldspäthe; der eine war 1,3 Mllm. lang, 0,3 Mllm. breit und in polarisirtem Licht sehr schön und fein blau, gelb, farblos und dunkelgrau gestreift, die beiden andern waren etwas kürzer, einer davon in Sanidin eingewachsen. In den übrigen Phonolithen würde der trikline Feldspath, wenn er vorhanden wäre, wegen seiner auffallend schönen Farbenerscheinung der Beobachtung sicherlich nicht entgangen seyn. So läfst sich wenigstens bis jetzt der alte Satz noch immer aufrecht erhalten, dafs Nephelin und trikline Feldspäthe einander ausschliefsen.

Honiggelber und gelbrother *Titanit*, ein nicht gar so seltener accessorischer Gast in den Phonolithen, findet sich gewöhnlich nur in isolirten gröfseren, mit bloſsem Auge sichtbaren Krystallen, nicht, wie man wohl vermuthen könnte, in mikroskopischen Individuen, allenthalben im Gesteinsgemenge vertheilt. Die einzigen mikroskopischen Titanite, welche sich zeigten, waren ein 0,04 Mllm. langer, 0,008 Mllm. breiter gelbrother Durchschnitt im Ph. des Wiltthals bei Aussig und ein 0,02 Mllm. langes, ebenfalls ganz vereinzeltes Säulchen im Phonolith. von Nestomitz.

Olivin ist bekanntlich in erkennbaren Körnern, aber nicht minder auch in mikroskopischen Individuen sehr selten in den Phonolithen. Derjenige der Roche Sanadoire enthält spärlichen, aber deutlichen Olivin von ganz derselben, rauh und etwas matt erscheinenden Durchschnitts-Oberfläche und lichtgrünlichgelben Farbe, welche auch die mikroskopischen Olivindurchschnitte der Basalte auszeichnet; der längste dieser Krystalle war 0,9 Mllm. lang, 0,03 Mllm. breit und enthielt schöne Glaseinschlüsse, wie die basaltischen von Unkel am Rhein, von Rautenberg in Mähren. Olivin zeigte sich auch in dem ebenfalls trachytischen Phonolith von Salesl; bemerkenswerth ist, dafs diese beiden olivinhaltigen Phonolithe zugleich die einzigen sind, in welchen trikline Feldspäthe beobachtet wurden. Der Phonolith von der Roche Sanadoire enthält auch ein mikroskopisches dunkelgelblichbraunes, aus zahlreichen parallelen Lamellen zusammengesetztes, mit Magneteisenkörnern durchsprenkeltes Mineral, dessen einzelne Lamellen im polarisirten Licht keine Farbenverschiedenheit erkennen liefsen, wohl zweifelsohne *Magnesiaglimmer* (ganz ähnlich dem mikroskopischen in Trachyten, Graniten, Syeniten), sowie wenige gelblichbraune in ihren Umgränzungen und Dimensionen der Hornblende ähnliche, ebenfalls Magneteisen enthaltende Säulen, wohl *Augit* (ganz

entsprechend dem der Basalte); letzteres Mineral kommt auch im Ph. von Salesl vor.

Von Quarz und Leucit, zwei unter dem Mikroskop unverkennbaren Mineralien wurde in der Grundmasse der von mir untersuchten Phonolithe keine Spur gefunden [1]).

1) Obschon die mikropetrographischen Verhältnisse der eigenthümlichen Laacher-See-Gesteine, welche sich durch das Auftreten des Leucits auszeichnen und von den eigentlichen und gewöhnlichen Phonolithen scharf unterscheiden, hier ausgeschlossen sind, so sey doch beiläufig etwas über dieses Mineral erwähnt, dessen Mikrostructur hier besonders gut studirt werden kann. Die Leucite, wie sie in den noseanhaltigen Gesteinen vom Selberg und Schorenberg bei Rieden, von Olbrück, vom Perlerkopf vorkommen, sind im Dünnschliff durch ihre farblose Substanz, durch ihren gewöhnlich 8- (mitunter auch 6-, selbst 4-) seitigen Umriss, dessen Ecken in der Regel abgerundet und dessen Randseiten gegen das umgebende Gesteinsgemenge nicht sonderlich scharf abgegränzt sind, ausgezeichnet. Im polarisirten Licht weisen die meisten Leucite bei gekreuzten Nicols die seltsame Erscheinung auf, dass in der alsdann dunkeln Masse ein System oder mehrere Systeme von parallelen unendlich feinen ganz dunkeln und lichtgraulichen oder lichtbläulichen Streifchen sich zeigt, oder dass selbst fast der ganze Leucit aus abwechselnd dunkeln und lichten Linien besteht. Jene Liniensysteme sind bald rechtwinkelig, bald aber auch schiefwinkelig auf einander; es kommt sogar vor, dass bei gekreuzten Nicols die Hauptmasse des Leucits lichtbläulichgrau (!) erscheint und nur feine schwarze Linien hindurchsehen. Diese vermuthlich auf die Polarisation lamellaire Biots zurückzuführende Erscheinung, die ich gleichfalls an den Leuciten der Vesuvlaven und des Gesteins von Capo di Bove beobachtete, ist noch näherer Erforschung werth. Abgesehen von der Mikrostructur unterscheiden sich dadurch die Leucite auf den ersten Blick von den Noseanen, welche bei gekreuzten Nicols total dunkel werden. Bezeichnend ist ferner für den Leucit die grofse Verunreinigung seiner Masse durch fremde Körper: farblose dünne Krystallnädelchen, wie sie auch selbstständig in der Gesteinsmasse liegen, sind wohl in den meisten eingewachsen, zumal nach den Rändern zu, wo sie oft mit der Umgränzung parallel gelagert sind, oft aber auch kreuz und quer den Leucit so massenhaft durchspickend, dass sie ein förmliches Spinngewebe darstellen; ich maafs solche Nadeln von 0,068 Mm. Länge und nur 0,0015 Mm. Breite. Weit minder häufig sind mikroskopische Noseane (gewöhnlich mit lichter Hülle), Nepheline, und die lichtgrünen (Hornblende- oder Augit-) Säulchen des Gesteins eingewachsen, welche letztere dagegen ganz überaus oft in streng tangentialer Anordnung einen sehr zierlichen grünen Kranz um die Leucitkörner bilden. Winzige leere Höhlungen durchziehen die Leucite; aufserdem finden sich darin häufig prachtvolle lichtumrandete Einschlüsse von graulicher, gelblicher oder bräunlicher, bei gekreuzten Nicols total dunkler Glasmasse mit einem oder mehreren tiefdunkel umrandeten Bläschen; ferner gewöhnlich schichtweise angeordnete, rundliche oder mitunter schlauchartig gekrümmte Poren, enthaltend eine farblose Flüssigkeit und ein Bläschen, welches wie bei den gleichen Gebilden in den Quarzen der Granite und Porphyre sich fortwährend in der Flüssigkeit hin- und herbewegt. Ein Flüssigkeitseinschluss in einem Leucit vom Selberg bei Rieden war z. B. 0,013 Mm. lang, 0,0085 Mm. breit und enthielt ein überaus deutlich und unabhängig sich bewegendes Bläschen

Der junge Phonolith, vorwiegend zusammengesetzt aus Sanidin, Nephelin, Hornblende, Nosean, Magneteisen, stellt sich somit als der getreue Nachfolger der in älteren Perioden der Erdbildung entstandenen portugiesischen Foyaite, der norwegischen zirkonarmen Syenite, zumal aber der uralischen Miascite und jener merkwürdigen Gesteine von Ditró im östlichen Siebenbürgen dar, welche aus denselben, nur z. Th. in antiker Ausbildung erscheinenden Mineralien bestehen, aus Orthoklas, Elaeolith, Hornblende, Sodalith (Vertreter des Noseans), Magneteisen. Je bunter diese Mineralcombination zusammengewürfelt erscheint, desto höheres Interesse verdient die gewifs nicht gesetzlose und genau durchgeführte Repetition derselben.

Im Polarisationsapparat des Mikroskops weist zumal bei gekreuzten Nicols das Gewebe vieler Phonolithe stellenweise eine Structur auf, welche die gröfste Aehnlichkeit mit derjenigen charakteristischen darbietet, welche die halbentglasten Trachytpechsteine, Perlite und Obsidiane erkennen lassen (vgl. Sitzungsber. der Wien. Akad. XLVII, 1863, S. 258, 264). Wie nämlich hier die winzigen Krystallnädelchen, das Hauptproduct der Entglasung, so oft parallel neben einander gelagert, in der Glasmasse zu Strängen oder Strömen zusammengedrängt erscheinen, welche mitunter wellig gebogen verlaufen oder Nebenströme aussenden, an andern Orten um gröfsere Sanidinkrystalle tangential angeordnet sind, so sieht man in manchen Phonolithen die kleinsten leistenförmigen Feldspathdurchschnitte, während sie anderswo in richtungslosem Gewirre umherliegen, auf Strecken hin parallel neben einander gruppirt, solche Ströme hin und her gewunden, oft auch förmlich fächerartig oder eisblumenähnlich auseinanderlaufend. Diese Feldspathkrystallzüge sind oft vor gröfsern Sanidinen, Hornblenden oder Noseanen in auffallender Weise aufgestaucht, aus ihrer Richtung gelenkt, oder die einzelnen Kryställchen haben sich deutlich tangential

von 0,0025 Mm. Durchmesser. Solche durch ihr mobiles Bläschen unzweifelhaft charakterisirte eiförmige Flüssigkeitsporen — für dieses ächt vulkanische Mineral nicht ohne Interesse — fand ich auch in den Leuciten vom Capo di Bove. Bemerkenswerth ist das *Zusammenvorkommen* von Zeugen für die Gegenwart von *Schmelzflufs* und von *Flüssigkeit* bei der Bildung der Leucite.

Die Leucite vom Capo di Bove enthalten in ihrer Masse eine Versammlung von ganz regelmäfsig gruppirten (oder mitunter auch grünen) Körnchen, welche in jeder Ebene einen Kranz bildend, eigenthich so angeordnet sind, dafs sie alle auf der Oberfläche einer im Leucit gedachten Kugel liegen, wovon man sich durch Herauf- und Herabbewegen des Präparats überzeugen kann.

um dieselben angeordnet. Diese getreue Analogie in der Mikrostructur des Gesteingewebes gilt uns als entschiedener Erweis dafür, dafs in einem gewissen Stadium der Phonolithbildung der Zustand der Masse ein halbplastischer war und dafs noch Fluctuationen und Verschiebungen der kleinsten Krystalle erfolgen konnten, nachdem die gröfsern schon gebildet waren. Diese eigenthümliche Fluctuationsstructur findet sich übrigens vorzugsweise nur innerhalb der feldspathreicheren trachytischen Phonolithe und wird in den nephelinreicheren gewöhnlich vermifst. Ausgezeichnet ist sie im Ph. von Salesl, vom Wiltthal bei Aussig, von der Steinwand, dann auch dem von Kunersdorf; selbst die nephelinreichen Phonolithe von Nestomitz und von Olbersdorf weisen deutliche Spuren dieser Structur auf. Zu ihrer Beobachtung wende man polarisirtes Licht an, um die einzelnen, farbig werdenden Kryställchen und ihre Richtung besser gegen einander abgegränzt zu erhalten, und bediene sich nur sehr schwacher Vergröfserung, um mit einem Mal einen gröfsern Theil des Präparats überschauen zu können.

Ob in der Phonolithmasse analog wie in manchen Felsitporphyren und Basalten eine amorphe (glasige) eigentliche Grundmasse vorhanden ist, läfst sich bei dem zersetzten Zustand mancher, der Farblosigkeit der hauptsächlichsten krystallinischen Bestandtheile und der innigen Verwachsung und Verschränkung derselben schwer entscheiden. Betrachtet man einen Dünnschliff der trachytischen Phonolithe im polarisirten Licht, so sieht man, dafs beim Drehen der Nicols ein Theil der Masse desselben keine Farbenwandlung, sondern nur Helligkeit und Dunkelheit zeigt und zwar sind diefs, wie es scheint, vorzugsweise nicht individualisirte Partikel, welche gewissermaafsen den Untergrund abgeben, in welchem die farbig erscheinenden Nepheline, Sanidine, Hornblendekryställchen eingewachsen sind. Wenn nun auch sämmtliche noch frische Noseane, die senkrecht stehenden Nephelinsäulchen, sowie die Sanidine, welche gerade so gelagert sind, dafs eine optische Axe mit der Mikroskopaxe zusammenfällt, das Licht nur einfach brechen, so sind jene hell-dunkeln Partien doch zu zahlreich und zu unregelmäfsig begränzt, um ohne Weiteres als so gestellte Nepheline, Sanidine oder Noseane gelten zu können. Indem somit das Vorhandensein einer amorphen, wohl glasigen, Grundmasse für die trachytähnlichen Phonolithe nicht unwahrscheinlich ist, ist diefs für die sehr nephelinreichen Phonolithe ihrem Verhalten im polarisirten Lichte nach viel weniger der Fall.

Wenn man den Phonolith pulvert, das Pulver durch Salzsäure zersetzt, den gebildeten Kieselsäureschleim durch Kalilauge löst und dann die unlöslichen Theilchen mit Wasser auswäscht, so erhält man ein graues Pulver, welches selbst schon unter einer starken Lupe sich als aus glasähnlichen Körnchen (Sanidin) und grünschwarzen kurzen Säulchen (Hornblende) bestehend erweist. Rührt man, um die Pellucidität zu erhöhen, dieses Pulver in Canadabalsam ein und bringt darüber ein Deckgläschen an, so vermag man die mikroskopische Beschaffenheit und Textur der Körnchen ganz gut zu studiren, und namentlich lehrreich ist es, von einem Handstück einen Dünnschliff und zugleich das geätzte Pulver zu untersuchen. Der Sanidin ist vollkommen wasserklar, und in den durchsichtigen Splittern kann man ebenso gut als im Dünnschliff die niedlichen eingewachsenen Nephelinkryställchen und Krystallnädelchen wahrnehmen. Trefflich beobachtet man auch an diesen Splittern, wie eine Unzahl von leeren kugelrunden oder eiförmigen Gasporen, von den allerwinzigsten Dimensionen, schichtweise neben einander gelagert den Feldspath hier und da durchzieht. Vom Nephelin, vom Nosean, von dem graulichgelblichen faserigen Zersetzungsproduct beider, von den Magneteisenkörnern, welche sich in dem Dünnschliff zeigen, findet sich in dem genügend geätzten Pulver keine Spur wieder. Es wurde auch versucht, dünn geschliffene Plättchen mit der Säure zu ätzen; aber wenn die Aetzung vollständig war, so dafs alle zersetzbaren Theile entfernt wurden, so löste sich stets das Präparat vollständig zerbröckelnd auseinander; fand nur eine theilweise Aetzung statt, so war eine Unterscheidung der zersetzbaren und der unzersetzbaren Theile natürlicherweise unmöglich.

Anknüpfend an die vorhergehenden allgemeinen Betrachtungen über die mikroskopische Zusammensetzung der Phonolithe sey nun noch Einiges über einzelne ausgezeichnete Vorkommnisse in Kürze erwähnt, da der Raum verbietet, sämmtliche an diesen Gesteinen angestellte Untersuchungen hier mitzutheilen.

Einen charakteristischen mikroskopischen Typus weisen die krystallarmen, sehr leicht spaltbaren, schimmernden bis fettglänzenden Phonolithe von Olbersdorf, der Lausche, Milseburg (der frischeste der Rhön), Pferdekuppe, Widdersheim, Nestomitz, Kletschenberg usw. auf. Die Dünnschliffe werden vortrefflich fein und klar und stellen nur zarte Häute dar. Diese im Ganzen nur spurenhaft umgewandelten und

nur an sehr wenigen Stellen leicht getrübten Phonolithe bestehen der Hauptsache nach aus übereinandergeschichteten wasserklaren scharfbegränzten Nephelinkrystallen (meistens Hexagone) und Sanidinen, zwischen welche hindurch zierliche kleine grüne Hornblendesäulchen und schwarze Magneteisenkörnchen regelmäfsig verstreut sind. Die Sanidine treten besser im polarisirten als im gewöhnlichen Licht innerhalb des Nephelinaggregats hervor. In dem Ph. von Olbersdorf mafs das gröfste Nephelinsechseck 0,03 Mllm.; der Dünnschliff dieses Gesteins ist von demjenigen der Lausche bei Zittau unter dem Mikroskop absolut nicht zu unterscheiden; beide enthalten auch sehr deutliche Nephelinrechtecke. In dem Ph. von Nestomitz sinken die Nepheline zu besonders grofser Kleinheit herab, ähnlich ist ihm der Ph. von Widdersheim, in welchem der Nephelin meist etwas verzerrte Formen darstellt; doch sieht man häufig auch regelmäfsige Sechsecke, und dafs jene unregelmäfsigen Gestalten ebenfalls Nepheline sind, erhellt aus einer Betrachtung, z. B. des Ph. von der Lausche, wo die wohl ausgebildeten Schritt für Schritt in ebensolche mifsgeformte übergehen. In dem Ph. der Milseburg ist stellenweise feines Eisenoxydhydrat in die Fugen zwischen den vier- und sechseckigen Nephelinfiguren eingedrungen und gränzt so letztere noch besser gegen einander ab. Der Ph. der Pferdekuppe ist etwas sanidinreicher, nebenbei aber auch etwas mehr umgewandelt. Sehr ähnlich dem Phonolith von der Milseburg ist der von Kunersdorf mit grofsen ausgezeichnet schönen Nephelinrechtecken und -Sechsecken und trotz der Fleckchen von Eisenoxydhydrat ziemlich frisch.

Neben den wasserklaren Nephelinchen bemerkt man nun in diesen Gesteinen sechsseitige Figuren, welche aus einem lichten, klaren und schmalen Rand und einem bläulichgrauen oder graulichbraunen, bald wie feiner Staub, bald wie ein feinkörniges Haufwerk erscheinenden Kern bestehen. Der gröfste Durchschnitt dieser Art in dem Ph. von Olbersdorf mafs 0,04 Mllm. im Durchmesser, der klare Rand darum war 0,006 Mllm. breit. Diese winzigen Gebilde, welche jedoch nie zu solcher Kleinheit herabsinken wie die Nepheline, sind im Ganzen nur spärlich vertheilt, selbst nicht im Entferntesten so zahlreich wie Hornblende oder Magneteisen. Stets vom Nephelin deutlich zu unterscheiden, sind diese Krystalle nun wohl unzweifelhaft Nosean und stellen namentlich die getreueste Miniaturausbildung der gröfsern oben erwähnten ebenfalls keine schwarze, sondern eine lichte

Hülle besitzenden Noseane dar. In den Gesteinen vom Schorenberg und zumal vom Selberg bei Rieden, auch in manchen Phonolithen, sieht man die genau so beschaffenen Krystalle durch alle Dimensionen mit gröfsern unzweifelhaften Noseanen im Zusammenhang stehen, welche die charakteristische Mikrostructur auf das beste aufweisen. Die Noseane, welche sich anderswo von den Leuciten umschlossen finden, sind fast immer in dieser Weise ausgebildet. In dem Ph. von Nestomitz gewahrt man aber selbst in solch kleinen lichtumrandeten Noseanen jene kreuzweis verlaufenden feinen schwarzen Striche, wodurch auch die gröfsten charakterisirt sind. Diese Gebilde brechen auch sämmtlich, Kern und klare Hülle gemeinsam, das Licht in jedweder Lage derselben nur einfach, während von den Nephelinhexagonen die schief gelegenen bei gekreuzten Nicols farbig erscheinen. Im Gegensatz zu andern Phonolithen sind aber die erwähnten recht arm an Nosean und in den Dünnschliffen von Kunersdorf habe ich dieselben bis jetzt noch nicht unzweifelhaft beobachten können.

Die Hauptmasse des ziemlich sanidinreichen Ph. vom Oderwitzer Spitzberg ist demjenigen von der Milseburg ähnlich, zeichnet sich namentlich auch durch verhältnifsmäfsig grofse, sehr schöne und klare Nephelinrechtecke und Sechsecke aus. Die Noseane, die an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig lassen und schon mit der Lupe im Dünnschliff erkannt werden können, stellen verschiedene Ausbildungsweisen dar, die auch sämmtlich an den typischen Noseanen des Laacher See-Gebiets vorkommen: ein schwarzer Rand, bald etwas breiter, bald etwas schmäler, dann nach innen eine lichte Zone, dann im Centrum die bekannte, wie ein Pünktchen-Haufwerk aussehende Masse: auch die rechtwinkelig einander durchkreuzenden langen schwarzen Striche im Innern, oder in einer lichtern Centralmasse die vereinzelten schwarzen Krystalle rechtwinkelig gegen einander gestellt; gleichfalls kommt hier die Vereinigung mehrer Noseane zu Gruppen vor.

Ausnahmsweise viele grofse und schöne Noseane kommen neben sehr zahlreichen wasserklaren Nephelinkrystallen im Ph. vom Kletschenberg vor, dessen Hauptmasse der der Ph. von Olbersdorf, der Lausche, Nestomitz sehr ähnlich ist. Häufig besitzen dieselben aufsen eine gelbliche, etwas faserig umgewandelte Zone, dann folgt nach innen eine lichte concentrische Zone; dann eine concentrische Zone kreuzweis gruppirter schwarzer, kurznadelförmiger Kryställchen (sehr

oft untermengt mit ebenso geformten röthlichbraunen oder gelblichbraunen), endlich besteht das grofse Centrum aus einer bläulichgrauen Masse mit schwarzen hervorstechenden Pünktchen. Bisweilen ist die Zone der gekreuzten Nädelchen nicht rings geschlossen, sondern bildet nur einen einseitigen Halbkreis, oder selbst nur einen Kreistheil. Die Nädelchen sind dann und wann flammenförmig gebogen. Mitunter nehmen auch die kreuzartig aufeinander stehenden Nädelchen das ganze Innere des Noseans ein. In dem höchst zarten Dünnschliff maafs der gröfste mit freiem Auge erkennbare Nosean 0,8 Mllm. im Durchmesser; ein stark in die Länge gezogener Nosean war siebenmal so lang als breit, bei gekreuzten Nicols tief dunkelschwarz. In den Handstücken ist vom Nosean nichts zu bemerken.

Etwas verwitterter ist der ziemlich vielen Sanidin enthaltende Ph. von der Steinwand (Rhön), in dem die gröfsten Nephelinsechsecke 0,04 Mllm im Durchmesser, die gröfsten Rechtecke 0,09 Mllm. in der Länge maafsen. Vortrefflich kann man hier die Umsetzung der Noseane verfolgen: sie bestehen im frischen Zustand gewöhnlich aus einer schmalen Hülle und einem breiten Centrum der gelblichgrauen oder bläulichgrauen, gewissermaafsen wie mit feinem Staub erfüllt aussehenden Masse, sehr häufig durchzogen von dem rechtwinkelig netzartigen Gewirre der sehr nahe auf einander gerückten feinen schwarzen Striche. Diese Noseane, bis zu 0,4 Mllm. grofs, sind nun im vorgeschrittensten Stadium in eine schmutzig gelbliche Substanz verwandelt, welche der Hauptsache nach aus auseinanderlaufend faserigen Partien besteht, stellenweise auch die Durchschnitte traubenförmig oder nierenförmig beschaffener Aggregate darbietet. Zwischen diesen völlig (wohl zu Natrolith) zersetzten, schon doppeltbrechenden Noseanen und den frischen erscheinen alle Uebergänge: bald ist das Centrum noch ziemlich gut erhalten, die Hülle schon zersetzt; bald auch das erstere schon hart mitgenommen und man gewahrt nur noch undeutliche halbgerettete Ueberreste des Strichnetzes. Bei einem Nosean war nur die eine, einem total zersetzten Krystall gegenüberliegende Hälfte der klaren Hülle in die faserige gelbe Substanz verändert, das übrige noch frisch; deutlich trat dieſs im polarisirten Licht hervor, in welchem bei gekreuzten Nicols der umgewandelte Theil der Hülle farbig, die andere Krystallmasse tief dunkelschwarz erschien. — Auch in dem ähnlichen Ph. vom Schülerberg bei Herwigsdorf liegen verwitterte Noseansechsecke neben ziemlich frischen; die letztern

iben gewöhnlich eine lichte Zone und in ihnen sind die hwarzen Striche (gerade, wie es in so vielen von Olbrück er Fall) häufig so dicht zusammengedrängt, dafs im Innern ne fast schwarze Masse erscheint, deren Rand durch die dort ndigenden Striche in überaus feine Fasern ausgefranzt ist. in Nosean von nur 0,012 Mllm. Durchmesser, der kleinste nzweifelhafte, den ich je beobachtete, wies noch ganz deutch dieselbe gestrichelte Textur wie die grofsen auf und esafs einen lichten Rand. Hier wie in dem von der Steinrand und in allen theilweise zersetzten Phonolithen hat brigens die von dem Nosean (und Nephelin) gelieferte eolithische Lösung das Sanidin-Nephelingemenge mehr oder reniger imprägnirt und es haben sich darin auch selbständige aserige Partien angesiedelt.

Recht belehrend ist auch der Ph. von Klein-Ostheim bei schaffenburg. Man erkennt darin schmale, im Ganzen renig zahlreiche Sanidine, sehr feine grüne Hornblendeparikel, ausgezeichnet hervortretende klare, scharf rechteckige loppeltbrechende, gröfstentheils aber einfachbrechende Figuren, welche zusammen dem Nephelin angehören; die röfsten Hexagone messen 0,02 Mllm. im Durchmesser. Dann ewahrt man schon mit der Lupe, ja schon mit blofsem Auge n dem Dünnschliff bräunlichgelbe sechsseitige Figuren, die n den Handstücken nicht erkennbar sind und bis zu 0,5 Mllm. Durchmesser erreichen. Unter dem Mikroskop ist in diesen mgewandelten Noseanen dann und wann noch ein deutlicher Ueberrest der ursprünglichen dunkelbläulichgrauen Punkthaufen zu beobachten. Diese grofsen Noseane sind noch nicht stark umgewandelt, nur hier und da ist eine Anage zu verworren-faseriger Textur zu erkennen, sie sind noch recht scharf begränzt und haben noch ihre einfache Brechung bewahrt. Mitunter sind sie stark in die Länge ezogen und scheinbar rhombisch. Die Verwitterung scheint ibrigens vorzugsweise diese gröfsern Noseane erfafst und die kleinern derselben, wie die überhaupt viel kleinern Nepheine, verschont zu haben. Noseane bis zu 0,05 Mllm. grofs, eigen noch ganz frisch ihren lichten Rand und bräunlichrauen Kern und sind von den wasserhellen Nephelinen leutlich zu unterscheiden.

In dem feldspathreichen trachytähnlichen Ph. der Roche Sanadoire ist der Nephelin ganz unzweifelhaft vorhanden, ber man erkennt die farblosen zum Theil etwas unregelnäfsig begränzten, sehr kleinen und dabei recht versteckten Blättchen nur, wenn man sehr dünne Schliffe mit starker

Vergrößerung untersucht, und wenn man überhaupt weiß, wie der Nephelin sich unter dem Mikroskop darstellt. Daß dieses Gestein, außer Hornblende und Magneteisen, trikliten Feldspath, Olivin, Magnesiaglimmer und wohl auch Augit enthält, wurde schon oben bemerkt. Einer der Noseane von 0,82 Mllm. Durchmesser ist in dem Schliff schon mit freiem Auge zu sehen, unter dem Mikroskop täuschend ähnlich wie die vom Schorenberg am Laacher See und ganz frisch beschaffen mit schwarzer Hülle, bläulichgrauem, feinpunktirtem Inneren, in welchem schwarze und rothe Kryställchen spärlich vertheilt sind. Das Gestein enthält jedoch nur wenige kleine Noseane, ein ganz winziger mit charakteristischen schwarzen durchkreuzenden Strichen war in einem Sanidin eingewachsen.

Im Ganzen nahestehend sind die trachytähnlichen feldspathreichen Phonolithe des böhmischen Mittelgebirges, von denen schon oben mehrfach die Rede war. Der Ph. von Saleel enthält sehr wenig Noseen, doch zeigte sich einmal ein sehr schönes Quadrat mit deutlichstem Netz schwarzer Striche, von 0,12 Mllm. Seitenlänge und absolut dunkel bei gekreuzten Nicols. Das Gestein ist deshalb nur wenig verwittert, aber zwischen den dichtgedrängten Sanidinen und Hornblenden (zu denen sich hier noch wenig trikline Feldspäthe und Olivin gesellen) blicken nur an begünstigten Stellen die kleinen Nephelinkryställchen hervor, während einzelne größere Nephelinkrystalle an diejenigen der Hornblende angeheftet sind. Sehr zersetzt ist der Phonolith aus dem Wiltthal, ebenfalls feldspathreich, aber durch und durch von graulichgelblicher, faseriger, oft eisblumenartig auseinanderlaufend faseriger Zeolithmasse durchzogen. Der verhältnißmäßig reichliche Nosean ist in allen Stadien der Umwandlung vorhanden: Gebilde aus lichter Hülle und dunkelm Kern, oft noch mit einer Andeutung rechtwinkeliger Strichnetze (wie Olbersdorf, Lausche usw.), dann größere verworren-faserige Sechsecke, in der Form noch ziemlich scharf erhalten, auch wohl im Centrum noch ein punktirtes Haufwerk enthaltend, aber fast schon alle mit mosaikähnlichen Farbenerscheinungen das Licht polarisirend, dann endlich halbzerstörte Sechsecke, bei denen zwei oder drei Seiten noch conservirt, die andern schon gänzlich auseinandergeflossen sind. Der Nephelin ist hierin ebenfalls ziemlich versteckt, sehr deutlich dagegen stellenweise in den frischern Schliffen des Ph. vom Marienberg bei Aussig, trotz des allgemein zersetzten Zustandes dieses Gesteins zu gewahren,

in welchem ursprünglicher Nosean nicht mehr ganz klar zu erkennen ist.

Ziemlich stark zersetzt und ungeachtet seines noch frischen Aussehens vielfach mit mikroskopischer faseriger Zeolithmasse imprägnirt, ist der Ph. vom Milleschauer Donnersberg, in dessen Masse man jedoch noch hübsche und klare Nephelinkryställchen beobachtet, wie sie in so grofser Zahl in den Sanidinen aufbewahrt und vor der Zersetzung gerettet sind. Die bis zu 0,5 Mllm. grofsen, hier gewöhnlich stark einseitig in die Länge gezogenen Noseane brechen schön das Licht doppelt; der gelbliche Rand ist nach aufsen zu verwachsen, doch kann man noch manchmal den etwas weniger umgewandelten Kern deutlich unterscheiden, der, obschon er durch und durch trübe ist, gleichwohl mitunter noch Reliquien der Pünktchenhaufen oder dunkeln Kryställchen, ja wohl selbst noch deren rechtwinkelige Gruppirung in schwachen Zügen erkennen läfst.

Hier schliefst sich an das ebenfalls bedeutend umgewandelte Gestein des Teplitzer Schlofsbergs. Der Sanidin ist oft noch recht wohl erhalten, voller zierlicher Nephelinkryställchen, oft aber auch an den Rändern schon angegriffen; die grünen Hornblendesäulchen haben sich dagegen vortrefflich conservirt, ihren scharfen Umrifs und ihre glasähnliche Beschaffenheit bewahrt. Der gröfste Nosean, ein graugelbes Sechsek, mafs 1,1 Mllm., die früher schwarz gewesene Hülle trat noch als nach innen zerflossene dunklere Zone um den verworren-faserig gewordenen Kern hervor; allerliebst ist das durch unzählige winzige verschiedenfarbige Partikelchen erzeugte, bunt mosaikähnliche Bild, welches dieser Nosean bei gekreuzten Nicols liefert. Derjenige, der nicht alle Zersetzungsstadien genau verfolgt hat, würde beim ersten Urtheil derlei Krystalle gewifs nicht für ehemaligen Nosean halten. Die kleinsten, noch deutlichen Noseane messen nur 0,014 Mllm. Das gelblichgraue, trübe, verwaschene Flecken, Adern und Wolken bildende Zersetzungsprodnct, bald faserig, bald feinkörnig beschaffen, spielt hier schon eine bedeutende Rolle in der Gesteinszusammensetzung; der Dünnschliff ist davon gelblichgrau gefärbt und erlangt keinen so hohen Grad von Pellucidität, wie die der frischen Phonolithe. Hier tritt das Zersetzungsgebilde als selbständige Masse auf, dort verschleiert es gewissermaafsen nur leicht die unversehrten darunter liegenden Mineralien. Die Nepheline sind in einigen Exemplaren noch in ihrer Klarheit erhalten, dann und wann nur eben noch unter dem Zersetzungsschleier hervorblickend.

häufig selbst schon umgewandelt, wodurch Miniaturpseudomorphosen von wenigen Tausendstel Mllm. entstehen. An dem Verwitterungsproduct hat hier auch der Nephelin offenbar Antheil.

Der zersetzteste und zugleich noseanreichste aller untersuchten Phonolithe war aber der vom Hohentwiel, im Hegau, aus welchem sich beträchtliche Massen gelben Natroliths ausgeschieden haben; dafs dieser auch mikroskopisch die ganze Gesteinmasse imprägnirt, geht schon aus der schmutzig gelben Farbe der Dünnschliffe hervor. Umgewandelte Noseane sind darin in grofser Menge schon mit bloßem Auge zu gewahren und offenbaren unter dem Mikroskop dieselbe Structur wie die zersetzten von Olbrück, nur dafs sie hier häufiger noch in eine trübe feinkörnige Masse als in ein Aggregat faseriger Büschel verwandelt sind. Zum Theil haben sie noch ihren Umrifs halbwegs erhalten und lassen auch wohl noch eine etwas lichtere Hülle von einem trübern Kern unterscheiden und polarisiren dabei das Licht noch kaum; zum Theil aber, zumal bei den gröfsern, ist die Umgränzung total zerflossen und das Umwandlungsproduct ist nach allen Seiten hin in die umgebende Gesteinmasse eingedrungen, deren Gemengtheile es dort gewissermaafsen verschleiert. Dennoch ist der Nephelin, der auch schon hart mitgenommen ist, in sechseckigen (und rechteckigen) Formen dem geübten Auge an begünstigten Stellen in der Grundmasse noch erkennbar; sollte dieſs aber in einer so zersetzten Masse nicht mehr gelingen, so legen die in den Sanidin eingeschlossenen, geretteten Nephelinkryställchen von dem frühern Vorhandensein dieses Minerals sprechendes Zeugnifs ab; die Sanidine enthalten aufserdem zierliche Glaseinschlüsse von gelblicher Farbe mit Bläschen. Dieſs Gestein ist verhältnifsmäfsig überreich an den mikroskopischen Krystallnädelchen, von denen es stellenweise förmlich wimmelt.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1867. ANNALEN No. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXI.

1. *Ueber das Vermögen des galvanischen Stroms, das Volumen fester Körper unabhängig von der entwickelten Wärme zu verändern;* von *E. Edlund.*

(Vorgetragen in der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm den 9. Januar 1867.)

1. In Folge der Untersuchung von Lavoisier und Laplace ist allgemein angenommen worden, dafs die Wärmeausdehnung der Metalle für einen Grad zwischen den Temperatur-Gränzen Null und 100 Grad beinahe unveränderlich ist. Dagegen ist es durch andere Untersuchungen hinreichend bekannt, dafs der Ausdehnungs-Coëfficient bei einigen Metallen bedeutend zunimmt, sobald die Temperatur 100 Grad übersteigt. Bei einer Untersuchung der Wärmeausdehnung der Krystalle hat Fizeau die Wärmeausdehnung des englischen Stahls (Huntsman), aus welchem ein Theil des angewandten Apparates bestand, bestimmt [1]). Fizeau fand hierbei, dafs der Ausdehnungs-Coëfficient dieser Stahlsorte zwischen Null und 100 Grad sehr bedeutend zunahm. Der Zuwachs des Coëfficienten wurde der Temperatur proportional gefunden. Als die Ausdehnung des Stahles zwischen zwei Temperatur-Gränzen, deren halbe Summe 20° betrug, bestimmt wurde, so war der Ausdehnungs-Coëfficient für $1'' = 0{,}00001018$, und als die genannte halbe Summe 50° betrug, war der Coëfficient auf 0,00001077 gestiegen. Er war also bei dem angegebenen Temperatur-Unterschiede um beinahe 6 Procent gewachsen. Bei einer fortgesetzten Arbeit mit demselben Gegenstande

1) *Annales de chimie et de physique S. IV, T. 2, p. 148.*

hat Fizeau auch die Wärmeausdehnung des Platins untersucht, welches Metall in dem neuen Apparate, den Fizeau nun benutzte, die Stelle des Stahles in dem alten ersetzte [1]). Als die Ausdehnung des Platins zwischen Temperatur-Gränzen bestimmt wurde, deren halbe Summe 24° betrug, fand sich, dafs der Ausdehnungs-Coëfficient 0,000087592 war, und als die genannte halbe Summe 56°,6 ausmachte, war der Coëfficient 0,0000089673. Er war also um beinahe 2,4 Procent gröfser geworden [2]). Folglich geben die Untersuchungen Fizeau's triftige Gründe zu der Annahme, dafs der Ausdehnungs-Coëfficient für andere Metalle, im Widerspruch mit Lavoisier's und Laplace's Versuchen, ebenfalls einer merkbaren Veränderung zwischen den genannten Temperatur-Gränzen unterworfen ist, und diese Vermuthung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, da man aus Lavoisier's und Laplace's Berichten [3]) über ihre Untersuchungen erfährt, dafs bei Temperaturen unter 100° es ihnen nicht gelang, die Temperatur in dem Wasserbade, worin die Metallstäbe niedergelegt wurden, überall vollständig gleich zu bekommen, oder sie so lange constant zu halten, bis man sicher sein konnte, dafs die Thermometer und Metallstäbe Zeit genug hatten, denselben Wärmegrad anzunehmen. Das erhaltene Resultat kann darum wohl nicht als vollkommen zuverlässig angesehen werden. Neue Versuche über die Wärmeausdehnung der Metalle zwischen 0 und 100° scheinen deswegen nothwendig zu seyn.

1) *Compt. Rend. Tom.* 62, *p.* 1101 und 1133. Pogg. Ann. Bd. 128, S. 564.

2) Lavoisier und Laplace hatten gefunden, dafs gehärteter Stahl seinen Ausdehnungs-Coëfficient verminderte, wenn die Temperatur erhöht wurde; ein Umstand, den sie einer Veränderung in der Härtung zuschrieben. Platin ist von ihnen nicht untersucht worden. Auf diese beiden Metalle konnte also die von ihnen aufgestellte Regel, dafs der Ausdehnungs-Coëfficient zwischen 0 und 100° constant ist, nicht bezogen werden. — Fizeau's spätere Arbeit wurde erst publicirt, nachdem meine erste Untersuchung über die galvanische Ausdehnung ausgeführt war und sich unter der Presse befand.

3) Biot: *Traité de physique expérimentale et mathématique.* Paris 1816, *T.* 1, *p.* 155.

2. In einer vorhergehenden Arbeit [1]) habe ich zu beweisen gesucht, dafs der galvanische Strom das Vermögen besitzt, das Volumen der Metalle, durch welche er geht, zu verändern, unabhängig von der Volum-Veränderung, welche durch die von dem Strome entwickelte Wärme entsteht. Diese Untersuchungen wurden auf die Art bewerkstelligt, dafs der galvanische Strom durch einen Metalldraht geleitet wurde, welcher in horizontaler Richtung ausgespannt und übrigens in dem zu benutzenden Apparate so angebracht war, dafs dessen Ausdehnung beim Durchgang des Stromes mit Genauigkeit gemessen werden konnte. Ein Theil der gemessenen Ausdehnung rührte jedenfalls von der entwickelten Wärme her. Wenn die ganze gemessene Ausdehnung W genannt wird, die Temperatur-Erhöhung des Drahtes t, dessen Wärme-Ausdehnungs-Coëfficient α, sowie die galvanische Ausdehnung g, so ist offenbar $g = W - \alpha t$. Die Temperatur des Drahtes wurde dadurch bestimmt, dafs dessen galvanischer Leitungs-Widerstand gemessen wurde, gleich nachdem der erwärmende Strom zu circuliren aufgehört. Weil der Draht sich abkühlt, sobald der erwärmende Strom aufhört, und dadurch verkürzt wird, so wurde besonders die Verkürzung bestimmt, die durch die Abkühlung während des kurzen Zeitmomentes entstand, der zwischen dem Aufhören des erwärmenden Stromes und dem Augenblicke verfloſs, wo die Messung des Widerstandes vor sich ging. Wird die durch die Abkühlung entstandene Verkürzung w genannt, so war die wirkliche Verlängerung in dem Augenblicke, wo der Widerstand gemessen wurde, $W - w$. Um aus dem gemessenen Widerstande den Temperatur-Ueberschufs t bestimmen zu können, wurde besonders untersucht, wie der Leitungswiderstand des Drahts sich mit der Temperatur veränderte. Zu diesem Zwecke wurde der Draht in einem Luftbade von verschiedenen Temperaturen erwärmt und sein Leitungswiderstand bestimmt. Die höchste hierbei angewandte Temperatur ging beinahe bis 100°. Auf diese Art konnte der Temperatur-Ueberschufs t mit Genauig-

1) Pogg. Ann. Bd. 129, S. 15.

keit berechnet werden. Um die Constante α zu bestimmen, wurde die Verlängerung des Drahtes gemessen, während er mit Wasser umgeben war, dessen Temperatur bei den Versuchen zwischen ungefähr 4 und 34 Graden variirte. Die Bestimmung von α gilt also, streng genommen, nur innerhalb dieser Gränzen, obgleich sie bei Temperaturen angewandt wurde, die bis 100 Grade gingen. Obgleich die erhaltenen Werthe von g, auch bei niedrigeren Temperaturen, so bedeutend sind, dafs nicht leicht irgend ein Zweifel über die wirkliche Existenz der galvanischen Ausdehnung aufkommen kann, auch wenn man annimmt, dafs α mit der Temperatur einer sehr bedeutenden Variation unterworfen ist, so habe ich es doch für nützlich erachtet, einige neue Versuche anzustellen, bei denen ich vermieden habe, dafs Resultat sowohl von der Gröfse der Wärmeausdehnung als von der Veränderung des Leitungswiderstandes mit der Temperatur abhängig zu machen.

3. Der Apparat, der hierbei angewandt wurde, war folgendermafsen construirt:

Ein dicker Eichenbalken AB (siehe Fig. 6 Taf. III), derselbe, den ich bei den früheren Versuchen benutzte, wurde mit dem einen Ende an einen Pfeiler im Arbeitszimmer festgeschraubt, so dafs er eine horizontale Lage erhielt, und das andere Ende wurde an einen Holzklotz befestigt, der auf einer festen Unterlage stand. Auf diese Art erhielt der Eichenbalken die gehörige Festigkeit. Auf der oberen Seite des Balkens war ein Eisenpfeiler (F) 240 Mllm. lang, mit breitem Fufs, fest angeschraubt. An dem obern Ende des Pfeilers konnte der Draht (r), der untersucht werden sollte, mit Schraube sicher befestigt werden. An dem andern Ende des Balkens waren zwei dicke Eisenscheiben (gg), eine an jeder Seite des Balkens und einander gerade gegenüber, eingeschraubt. Um diesen Eisenscheiben eine unveränderliche Lage zu geben, waren sie überdies vermittelst eines horizontalen Eisencylinders (q) (Fig. 7) direct mit einander zusammengeschroben. Zwischen den beiden Eisenscheiben bewegte sich eine Axe (h) (Fig. 7) auf konischen Zapfen.

Diese Axe war mit einem Hebel (*i*) (Fig. 7) versehen, von welchem ein kleiner, horizontaler, runder Zapfen, senkrecht gegen die Länge des Balkens, ausging. Als der Draht eingesetzt war, stand der Hebel (*i*) vertical oberhalb der Axe (*h*). Um den Draht mit dem Hebel (*i*) in Verbindung zu setzen, wurde eine eiserne Klemme an das Ende des Drahtes festgeschraubt, und diese Klemme war mit einem runden Loche versehen, in welches der genannte, an dem Hebel (*i*) sitzende, runde Zapfen hineingesteckt wurde. Um den Draht zu spannen, war die Axe (*h*) mit zwei Armen (*m*, *m*) versehen, woran Gewichte (*s*) gehängt wurden. An dem einen Ende der Axe (*h*) war eine gebogene Messingfeder (*o*) (Fig. 7, Taf. III) festgeschraubt, deren äufserstes Ende in derselben horizontalen Höhe war, wie die Axe (*h*). Unter diese Feder wurde ein Gefäfs mit Quecksilber gesetzt, um den galvanischen Strom abzuleiten, welcher in das andere Ende des Drahtes durch dessen Vereinigung mit dem Eisenpfeiler (*F*) hineinging. An dem andern Ende der Axe (*h*) war ein Halter für den Spiegel (*p*) befestigt. Mit Hülfe dieses Spiegels wurde die Verlängerung des Drahtes mit Fernrohr und Scale auf gewöhnliche Weise beobachtet. Die Länge des Drahtes war 1155 Mllm., die Länge der am Ende des Drahtes befestigten eisernen Klemme, von der Mitte des Loches bis zu dem Punkte, wo der Draht frei wurde, gerechnet, war 19 Mllm., und der Abstand von der Mitte der Axe (*h*) bis zu der Mitte des runden Eisenzapfens, auf dem die Eisenklemme safs, betrug 29,97 Mllm. Der Abstand von dem Spiegel bis zur Scale, die in Millimeter getheilt war, betrug 2,485 Meter.

Zur Erwärmung des Drahtes, der untersucht werden sollte, wurde ein parallelepipedischer Kasten von Zink benutzt, der mit doppelten Wänden versehen war. Die äufsern Dimensionen desselben waren 1280 Mllm. in der Länge, 60 in der Höhe und 60 in der Breite. Der Abstand zwischen den doppelten Wänden war überall 10 Mllm. Der Boden des Kastens war mit zwei runden Oeffnungen versehen, in einer so grofsen Entfernung von einander, dafs

der Pfeiler (*F*) und der vertical stehende Hebel (i) gleichzeitig hineingeführt werden konnten. Die Oeffnungen waren so grofs, dafs der Pfeiler (*F*) nicht die Wände derselben berührte, und dafs der Hebel (i) sich bei der Ausdehnung des Drahtes frei bewegen konnte. Der Kasten wurde auf eine passende Weise getragen, und konnte nach Belieben erhöht und gesenkt werden, ohne den Draht oder den Balken mit dem Zubehör zu berühren. Nachdem der Kasten an seinen Platz gestellt, sein Zwischenraum mit Wasser gefüllt, und die Höhe so abgepafst war, dafs der gespannte Draht sich in der Mitte des innern Raumes befand, wurde der Kasten mit einem ebenfalls doppelten Deckel von Zink verschlossen, um die Abkühlung zu vermindern. In dem Deckel befanden sich drei Löcher in passender Entfernung von einander. In diese Löcher wurden drei Thermometer mit Korkstöpsel hineingesetzt. Um den Balken gegen Temperatur-Veränderung zu schützen, war derselbe mit Baumwolle und Pappe umgeben. Ueber denselben wurde eine dicke hölzerne Tischplatte mit Oeffnungen für den Pfeiler (*F*) und die beiden Eisenscheiben (*g g*) gestellt. Dieser Tisch wurde von eigenen Füfsen getragen und stand nicht mit dem Eichenbalken und dessen Zubehör in Berührung. Auf einer, sich über diesem Tische befindenden, dünnern Holzplatte, die nach Belieben erhöht und gesenkt werden konnte, wurden 8 bis 12 kleine Spiritus-Lampen gestellt, wodurch das Wasser im Zwischenraume des Zinkkastens zum Kochen gebracht werden konnte. Der Pfeiler (*F*) und die beiden Eisenscheiben (*g g*) wurden durch Schirme vor der Wärme-Ausstrahlung der Spiritus-Lampen geschützt.

Es war natürlich nothwendig, dafs die Lage des Eisenpfeilers während der Versuche vollkommen ungestört blieb. Das Einzige, was eine solche Störung verursachen konnte, war die Wärme, entweder auf die Weise, dafs der Eisenpfeiler in gleicher horizontaler Höhe an verschiedenen Seiten ungleich erwärmt wurde und sich dadurch krümmte, oder dafs die Wärme durch den Pfeiler nach dem Balken geleitet wurde. Um die Erwärmung des oberen Endes des

Pfeilers auf allen Seiten gleich zu bekommen, wurde der Zinkkasten so lang gemacht, dafs er eine Strecke über den Pfeiler hinausreichte. Auf diese Weise mufste die Erwärmung des Pfeilers symmetrisch werden. Um indessen den Einflufs der Wärme auf die Lage des Befestigungspunktes des Drahtes zu verhindern, wurde eine trichterförmige Schale (*w*) (Fig. 6, Taf. III) von Eisenblech um den unteren Theil des Eisenpfeilers, dicht oberhalb des Balkens, festgelöthet. Vom Boden dieser Schale ging eine beinahe horizontale Metallröhre aus, deren offenes Ende sich mitten über einem Glasgefäfse befand, welches darunter auf den Fufsboden gestellt war. Um den obern Theil des Pfeilers, dicht unter dem Boden des Zinkkastens, befand sich eine andre trichterförmige Schale, die sich nicht wasserdicht an die Seiten des Pfeilers anschlofs. Diese obere Schale wurde durch einen Heber mit kaltem Wasser gefüllt gehalten, welches an der Oberfläche des Eisenpfeilers niederfloss, von der untern Schale aufgefangen und von der Röhre zu dem unten stehenden Glasgefäfse geführt wurde. Auf diese Weise wurde der Eisenpfeiler während des Versuches abgekühlt erhalten. Aber diese Vorsichts-Mafsregel zeigte sich als überflüssig. Die Versuche gaben dasselbe Resultat, der Eisenpfeiler mochte abgekühlt werden oder nicht. Da der Hebel (*i*), womit das andre Ende des Drahtes in Verbindung stand, theilweise in den Zinkkasten hineingesteckt war, so wurde dieser natürlicherweise auch erwärmt. Von dort wurde die Wärme zu der Axe (*k*) geleitet und mufste, um zu den beiden Eisenscheibeu (*g g*) übergehen zu können, durch die konischen Zapfen, worauf die Axe sich bewegte, passiren. Auf diese Art entstand keine merkliche Erwärmung der beiden Eisenscheiben (*g g*). Dadurch behielten die konischen Zapfen der Axe während der Versuche eine ungestörte Lage. Natürlich wurde der Hebel (*i*) durch die Erwärmung etwas verlängert; doch ist es leicht zu beweisen, dafs durch diese Verlängerung kein Fehler entsteht, der innerhalb der Gränze der Beobachtungs-Fehler liegt.

4. Die Versuche wurden auf die Art angestellt, dafs das Wasser im Raume zwischen den Wänden des Zinkkastens bis zum Kochen erhitzt wurde. Nachdem die Verlängerung des Drahtes constant geworden, wurde der Skalentheil beobachtet, auf dem der Faden des Fernrohrs still stand, und der galvanische Widerstand des Drahtes wurde auf dieselbe Weise wie beim frühern Versuche gemessen. Dann, nachdem das Wasser und der Draht bis zur Temperatur des Zimmers abgekühlt waren, wurde ein galvanischer Strom durch den Draht geleitet, dessen Stärke so abgepafst war, dafs der galvanische Widerstand des Drahtes derselbe wurde, wie wenn der Draht von dem kochenden Wasser erwärmt war. Ein Gehülfe las die Verlängerung des Drahtes ab, während der Strom durch denselben ging. Der Widerstand konnte jetzt eben so wenig wie bei meinen frühern Versuchen gemessen werden, während der Strom im Gange war. Erst nachdem ein Bruchtheil einer Sekunde verflossen, seit der Strom aufhörte, wurde der Widerstand gemessen. Die Verkürzung, die der Draht während dieser Zwischenzeit erhielt, wurde durch besondere Versuche bestimmt. Folglich kannte man die Länge des Drahtes, da sein Widerstand mit dem gleich war, den der Draht während des Kochens des Wassers hatte. Da ein gleich grofser Widerstand des Drahtes eine gleiche Temperatur voraussetzt, so war folglich in diesen beiden Fällen die Temperatur des Drahtes dieselbe. Man brauchte also nur in diesen beiden Fällen die Länge des Drahtes zu vergleichen, um zu finden, ob der galvanische Strom irgend einen directen Einflufs auf die Verlängerung des Drahtes hatte. Die nachstehenden Versuche zeigen, dafs der Draht immer länger war, wenn er vom Strome erhitzt wurde, als wenn dieses mit Hülfe des kochenden Wassers geschah. Wie hieraus zu sehen, bedurfte es zu diesen Versuchen keiner Bestimmung der Wärme Ausdehnung des Drahtes oder der Veränderung des Widerstandes mit der Temperatur.

Bei der Bestimmung des Widerstandes wurden dieselben

Anordnungen wie bei meinen frühern Versuchen getroffen. Das Magnetometer und der Rheostat waren unverändert dieselben, wie vorher; mit dem Pendel hingegen war eine kleine Veränderung vorgenommen, um seinen Gang gleichmäfsiger und den Contact sicherer zu machen. Es vollendete 180 einfache Schwingungen in einer Zeit von 152,73 Secunden. Für eine einfache Schwingung wurden also 0,8485 Secunde erfordert. Hiermit war es leicht zu berechnen, dafs von dem Augenblicke, wo das Pendel losgelassen wurde, bis zu dem Augenblicke, wo der Contact mit dem Quecksilbertropfen anfing, eine Zeit von 0,0921 Secunde verfloſs und dafs, als der Contact mit dem Tropfen aufhörte, 0,3031 Secunde verflossen waren. Der Contact dauerte also 0,211 Secunde und seine Mitte war durch eine Zeit von 0,1976 Secunde von dem Zeitmomente entfernt, wo das Pendel losgelassen wurde. Es ist zu bemerken, dafs der erwärmende Strom von dem Commutator zu gleicher Zeit abgebrochen, wo das Pendel frei gemacht wurde; aber bei dem Abbrechen bildete sich immer ein Funken zwischen dem Quecksilber und dem Ende der Commutator-Stange, in Folge dessen der Strom in dem Augenblicke, wo das Pendel frei gemacht wurde, nicht vollkommen aufhörte, sondern etwas später. Die Zeit vom Aufhören des Stromes bis zur Mitte des Contactes konnte also nicht ganz zu den berechneten 0,1976 Secunde ausreichen. Ich habe in dem Folgenden diese Zeit zu 0,2 Secunde angenommen, welches also eher zu viel als zu wenig ist.

Ich gehe nun zu den eigentlichen Beobachtungen über.

5. *Platindraht.* Dieses war derselbe Draht, der bei meinen früheren Versuchen angewandt wurde. Als die Thermometer in dem Zinkkasten die Temperaturen 15°,5, 15,7 und 15,7, also im Mittel 15°,6, zeigten, wurde im Fernrohre der Scalentheil 694,0 abgelesen, und der Widerstand des Drahtes betrug 26,42 Widerstands-Einheiten. Darauf wurden die Lampen angezündet und das Wasser bis zum Kochen erwärmt. Als die Ausdehnung des Drahtes constant geworden, wurde im Fernrohr der Scalentheil 564,2 beob-

achtet, und der Widerstand zu 32,098 Widerstands-Einheiten gefunden. Die in dem Zinkkasten eingesetzten Thermometer zeigten respective 91°,0, 91,8 und 88,8 oder im Mittel 90°,5. Dann wurde der Apparat zur Abkühlung gebracht, und als seine Temperatur mit der ihn umgebenden Luft gleich war, wurde ein galvanischer Strom durch den Draht geleitet, dessen Stärke so abgepafst war, dafs beim Messen des Widerstandes dieser 32,098 Widerstands-Einheiten ausmachte. Die zur Erwärmung erforderliche Stromstärke, mit einer Tangentenbussole gemessen, war = Tg 43° 21'. Während dieser Strom den Draht durchfloſs, wurde der Scalentheil 555,0 im Fernrohr abgelesen. Während dieser Versuche war jeder der Hebel (*m*) mit einem halben Pfunde belastet.

Bei dem darauf folgenden Versuche war das Gewicht auf jedem Hebel (*m*) ein Pfund. Als die Thermometer im Zinkkasten im Mittel 15°,5 zeigten, wurde im Fernrohr der Scalentheil 639,6 beobachtet. Darauf wurde der Draht mit einem galvanischen Strome von oben genannter Stärke erhitzt, wobei der Widerstand 32,098 Widerstands-Einheiten ausmachte. Dabei lag der Skalentheil 502,0 unter dem Horizontal-Faden des Fernrohrs. Dann wurde der Draht durch das Kochen des Wassers erhitzt, wobei die im Zinkkasten stehenden Thermometer 91°,5, 92,3 und 89°,5, also im Mittel 91°,1 zeigten, und der Widerstand 32,098 ausmachte[1]). Hierbei wurde im Fernrohr der Scalentheil 511,0 beobachtet.

Im ersteren Falle war also der Draht 9,2 (= 564,2 — 555,0) und in dem letzteren Falle 9,0 (511,0 — 502) Scalentheile länger, wenn er von dem galvanischen Strome erwärmt wurde, als wenn die Erwärmung durch kochendes Wasser geschah. Hiervon mufs jedoch die Verkürzung subtrahirt werden, die der Draht während der Zeit zwischen

1) Die im Zinkkasten um den Draht herrschende Temperatur bei dem Kochen des Wassers konnte dadurch etwas verändert werden, dafs der Deckel mehr oder weniger mit nichtleitenden Gegenständen bedeckt wurde.

dem Aufhören des erwärmenden Stromes und dem Augenblicke, wo der Widerstand gemessen wurde, erlitt. Um diese Verkürzung zu bestimmen, wurden besondere Beobachtungen angestellt.

6. Es ist klar, dafs, nachdem die Verlängerung des Drahtes beim Durchgange des Stromes constant geworden, die Wärmemenge, die in jedem Augenblicke durch Ausstrahlung und Berührung mit der Luft von dem Drahte ausgeht, eben so grofs ist wie die, welche in demselben Augenblicke durch den Strom entwickelt wird. Aber diese letztere ist dem Widerstande, multiplicirt mit dem Quadrat der Stromstärke, proportional. Das relative Verhältnifs zwischen den Abkühlungen bei verschiedener Erwärmung ist also leicht zu berechnen, sobald die Stromstärken und die Widerstände bekannt sind. Man braucht also eigentlich nur die Gröfse der Abkühlung für eine gewisse Stromstärke und einen gewissen Widerstand zu bestimmen, um daraus zu berechnen, wie grofs sie unter anderen Verhältnissen seyn wird.

Wenn der erwärmende Strom stark und folglich die Temperatur im Drahte hoch war, verkürzte sich der Draht beim Aufhören des Stromes so schnell, dafs man in dem vorgenannten Fernrohr, dessen Scale in einer Entfernung von 2,485 Meter vom Spiegel stand, nicht mit hinreichender Genauigkeit die Zeit bestimmen konnte, die für eine Verkürzung von einer gewissen Anzahl Scalentheile erforderlich war. Ein kleineres Fernrohr mit einer Millimeter-Scale wurde deshalb zu diesem Zwecke auf kürzeren Abstand von dem Spiegel gestellt. Der Faden des Fernrohres ging nun langsamer über die Scalentheile und die Beobachtungen wurden zuverlässiger. Weil die Schnelligkeit der Abkühlung von dem Temperatur-Ueberschufs des Drahtes abhängig ist, so wurde bei diesen Beobachtungen immer auf folgende Weise verfahren: Wenn man die Zeit bestimmen wollte, die zu einer Verkürzung von $2a$ Scalentheilen erforderlich war, während die ganze Verlängerung des Drahtes A betrug, so wurde zuerst die Stromstärke so

viel vergröfsert, dafs die Verlängerung des Drahtes $A + a$ wurde; darauf wurde der Strom geöffnet und mit einer Tertien-Uhr die Zeit bestimmt, welche bis zu dem Augenblicke verfloſs, wo die Verlängerung des Drahtes $A - a$ wurde. Das erhaltene Resultat wurde dann als Maafs für die Verkürzung angenommen für den Fall, dafs die Verlängerung des Drahtes A. war.

Die Scale des kleineren Fernrohres wurde in einer Entfernung von 493 Mllm. vom Spiegel gestellt. Da zeigte es sich, dafs die Abkühlung bei der obigen Stromstärke und dem obigen Widerstande 5 Scalentheile in 1 Secunde 47,2 Tertien als Mittel verschiedener Versuche, betrug. Hieraus läfst es sich berechnen, dafs die Abkühlung des Drahtes, in dem grofsen Fernrohr beobachtet, 14,1 Scalentheile in einer Secunde ausmachte.

Ein anderer Versuch, als die Scale des kleineren Fernrohrs einen Abstand von 478 Mllm. vom Spiegel hatte, die Stromstärke = Tg. 36° und der Widerstand 31,1 Widerstands-Einheiten betrug, zeigte, dafs zu einer Verkürzung von 5 Scalentheilen 3 Secunden 21 Tertien erforderlich waren. Hieraus ergiebt sich, dafs bei einer Stromstärke = Tg 43° 21′ und einem Widerstande = 32,098 Widerstands-Einheiten, die Abkühlung, durch das grofse Fernrohr abgelesen, in 1 Secunde 13,51 Scalentheile ausmachte.

Bei einem dritten Versuche über die Abkühlung wurde das grofse Fernrohr angewandt. Die Stromstärke war dabei nur = Tg. 26° 54′ und der Widerstand 28,698 Widerstands-Einheiten. Der Draht war nun von Eiderdaunen eingehüllt. Für eine Verkürzung von 5 Scalentheilen bedurfte es einer Secunde 43,6 Tertien. Hieraus ergiebt sich für den Fall, dafs die Stromstärke = Tg 43° 21′ und der Widerstand 32,098 gewesen, eine Verkürzung von 11,21 Scalentheilen in einer Secunde. Wenn man aus diesen drei Bestimmungen das Mittel nimmt, so wird die Abkühlung des Platin-Drahtes in einer Sekunde bei den oben angeführten Beobachtungen = 12,94 Scalentheile, und folglich in 0,2 Secunde 2,6 Scalentheile.

7. Wenn die letzte Zahl von dem Mittel der oben gefundenen Ueberschüsse 9,2 und 9,0 Scalentheile subtrahirt wird, so zeigt sich, dafs, wenn man den Platin-Draht das eine Mal mit dem galvanischen Strome und das andere Mal mit dem kochenden Wasser bis zu derselben Temperatur erhitzt, er in dem ersteren Falle 6,5 Scalentheile länger als in dem letzteren wurde.

Bei dieser Bestimmung ist noch Folgendes zu bemerken: Die Eisenklemme, worin das eine Ende des Drahtes festgeschraubt war, war so dick, dafs der galvanische Strom ihre Temperatur nicht merkbar zu erhöhen vermochte, welche also beim Durchgang des Stromes dieselbe als die der sie umgebenden Luft war. Dagegen wurde natürlicherweise die Temperatur der Eisenklemme erhöht, als diese und der Draht selbst von dem kochenden Wasser umgeben waren. Dafs indessen die Eisenklemme nicht dieselbe Temperatur erhalten konnte, wie der Draht, folgt daraus, dafs dieselbe in Verbindung mit dem Hebel (*i*) stand, welcher einen Theil ihrer Wärme ableitete, und sich überdiefs theilweise mitten über der Oeffnung im Boden des Zinkkastens befand, wodurch der genannte Hebel hineingesteckt war. Um die wirkliche Temperatur der Eisenklemme während des Kochens zu erforschen, wurde in der Mitte derselben auf der einen Seite ein Eisendraht und auf der anderen ein Neusilberdraht festgelöthet. Diese Dräthe, welche sehr fein waren, um die Wärme nicht von der Eisenklemme abzuleiten, waren durch den Deckel des Zinkkastens gezogen, darin durch Korke befestigt, und wurden sodann mit den Leitungsdrähten des Magnetometers in Verbindung gesetzt. Die Eisenklemme wurde vorher auf den runden Zapfen des Hebels (*i*) gesetzt, und das Loch im Boden des Zinkkastens, wodurch dieser ging, wurde offen gelassen. Die Eisenklemme hatte also dieselbe Lage, wie bei den früheren Versuchen. Als die Temperatur in dem Zinkkasten 17 Grade war, wurde der Scalentheil 277 durch das Magnetometer-Fernrohr abgelesen. Als dann das Wasser im Zwischenraume des Zinkkastens bis zum Kochen erhitzt ward, wobei

die Temperatur im Zinkkasten 91°,0 betrug, wurde durch das genannte Fernrohr, nachdem die Magnetnadel eine Weile unbeweglich gestanden hatte, der Scalentheil 172 abgelesen. Bei einer Temperatur-Erhöhung im Zinkkasten von 74° bewirkte also der thermo-elektrische Strom einen Anschlag von 105 Scalentheilen. Darauf wurde der Hebel (*i*) weggenommen und die Oeffnung, durch die er ging, verschlossen. Die Eisenklemme hing nun frei in der Mitte des Kastens auf den beiden feinen Drähten und mufste also, wenn die Temperatur hinreichend lange constant gehalten wurde, dieselbe Temperatur wie die Thermometer annehmen. Wenn diese 91° zeigten, blieb die Magnetnadel auf dem Scalentheile 111 stehen. Folglich war der Ausschlag nun 166 Scalentheile. Weil der thermo-elektrische Strom zwischen Eisen und Neusilber der Temperatur proportional ist, folgt aus diesen Versuchen, dafs die Temperatur-Erhöhung der Eisenklemme bei den oben beschriebenen Koch-Versuchen sich zu der Temperatur-Erhöhung des Drahtes wie 105 zu 166 verhielt. Hieraus findet man, dafs die 19 Mllm. lange Eisenklemme sich bei der Erhitzung des Drahtes durch das kochende Wasser 1,9 Scalentheile ausdehnte. Statt 6,5 wird also schliefslich der eben genannte Unterschied 8,4 Scalentheile.

8. Aus den oben mitgetheilten Angaben kann man leicht die Ausdehnung des Platin-Drahtes durch Wärme berechnen. Bei dem ersten Kochversuche hatte sich der Draht 129,8 Scalentheile bei einem Temperatur-Zuschufs von 74°,9 (90,5—15,6) verlängert, und bei dem letzten Kochversuche 128,6 Scalentheile bei einem Zuwachs der Temperatur von 75°,6 (= 91,1 — 15,5), also im Mittel 129,2 Scalentheile bei einer Temperatur-Erhöhung von 75°,2. Aber ohne Zweifel erhält man die Temperatur des Drahtes beim Kochen sicherer als durch die Thermometer, wenn man dieselbe mit Hülfe der angegebenen Veränderungen in seinem Leitungs-Widerstande berechnet, und dabei die in meiner frühern Arbeit für denselben Platin-Draht aufgestellte Formel für die Veränderung des Leitungs-Widerstandes mit der Temperatur benutzt. Man findet auf diese Art, dafs *die* Temperatur des Drahtes beim Kochen 90°,74 war; wel-

ches fast genau mit dem Mittel 90°,8 der Thermometer-Ablesungen übereinstimmt. Wenn man nun mit diesen Angaben den Ausdehnungs-Coëfficient des Platindrahts berechnet, so findet man, dafs derselbe 0,000008838 wird.

Meiner vorigen Arbeit zufolge war derselbe, wenn die Untersuchung zwischen den Temperatur-Gränzen + 4°,0 und 34°,0 bewerkstelligt wurde, 0,000008485. Er war also beinahe 4,2 Procent gestiegen. Bei ungefähr gleichen Temperatur-Gränzen fand Fizeau eine Vermehrung von 2,4 Proc. Bei dem Drahte, den ich anwandte, war also die Veränderung nicht unbedeutend gröfser als bei dem von Fizeau angewandten.

9. Unter den in meiner vorigen Arbeit mitgetheilten Versuchen mit dem Platindraht finden sich zwei, nämlich 4 *a* und 4 *b*, bei denen der Draht von dem Strome auf ungefähr 90° erwärmt wurde. Wenn diese Versuche mit Hülfe des nun gefundenen Ausdehnungs-Coëfficienten, welcher gilt, wenn die Erwärmung von + 15,5 bis 90°,7 geschieht, berechnet werden, so giebt der Versuch 4 *a* eine galvanische Ausdehnung, deren Gröfse einer Temperatur-Ausdehnung von 5,47 Graden entspricht, und im Versuche 4 *b* eine solche Ausdehnung von 5°,05, oder im Mittel für beide von 5,26 Graden [1]). Wenn der oben gefundene Unterschied, 8,4 Scalentheile, zwischen den Verlängerungen des Drahtes, falls derselbe das eine Mal durch den galvanischen Strom und das andere Mal mit kochendem Wasser zu derselben Temperatur erwärmt wurde, in Temperatur-

1) Bei Anwendung des Ausdehnungs-Coëfficienten 0,000008838 findet man, dafs bei meinen vorigen Versuchen die Ausdehnung des Platindrahts durch Wärme, wenn sie von dem galvanischen Strome herrührt, 1,7520 Scalentheilen für jeden Grad entspricht. Wenn die Erwärmung des Drahtes durch heifses Wasser geschähe, so würde die scheinbare Ausdehnung gröfser, weil dann auch die Eisenklemme sich ausdehnen würde. Dieser Unterschied wurde bei meinen vorigen Versuchen übersehen, weshalb auch der bei der Berechnung angewandte Coëfficient etwas zu grofs ist. Wenn dieser Unterschied beachtet wäre, hätte die galvanische Ausdehnung etwas gröfser werden müssen, als nun der Fall wurde.

Graden verwandelt wird, so findet man, dafs dieser Unterschied 4,96 Graden entspricht. Die auf so verschiedenen Wegen gefundenen Resultate stimmen also sehr wohl mit einander überein.

10. Obwohl das Gesetz für die Abhängigkeit der galvanischen Ausdehnung von der Stromstärke nicht bekannt ist, kann man doch annehmen, dafs die Ausdehnung mit der Stromstärke zunimmt. Ein starker Strom giebt eine gröfsere Ausdehnung, als ein schwächerer. Wenn man also zweimal nacheinander erst einen starken Strom durch den Draht leitet und darauf denselben Versuch mit einer geringeren Stromstärke macht, und hierbei zugleich durch eine passende Einrichtung die Abkühlung im ersteren Falle vermehrt, so dafs die Temperatur des Drahtes beide Male vollkommen gleich wird, so mufs der Draht im ersteren Falle eine gröfsere Verlängerung erhalten, als im letzteren. Dieses setzt jedoch voraus, dafs die galvanische Ausdehnung nicht denselben Gesetzen folge, wie die Wärmeentwickelung und dafs dieselbe nicht durch Ausstrahlung und Berührung mit der Luft nach demselben Gesetze wie die Wärme verschwinde; denn in solchem Falle würde ein stärkerer Strom dieselbe Verlängerung geben, wie ein schwächerer, auch wenn eine galvanische Ausdehnung wirklich stattfände. Da die galvanische Ausdehnung nicht plötzlich, sondern allmählich und ungefähr auf dieselbe Weise, wie die Wärme beim Aufhören des Stromes verschwindet, so scheint es durchaus nicht ganz unannehmbar zu sein, dafs sie auf dieselbe Art, wie die Wärme-Ausdehnung von Oscillationen verursacht wird, welche durch Ausstrahlung und Berührung mit umgebenden Körpern vermindert werden können. Es mag nun hiermit seyn, wie es will, so hielt ich es doch der Mühe werth, folgende Versuche anzustellen:

Neben dem Apparate, worin der Platindraht eingesetzt war, wurde ein Ventilator (Flügelwelle) gestellt, welcher so lang war, dafs er etwas über beide Enden des Drahtes hinausreichte. Dieser Ventilator wurde mit einer Kurbel in Bewegung gesetzt. Wenn nun ein galvanischer Strom, des-

sen Stärke = Tg 48° 55′ war, durch den Draht geleitet wurde, so wurde sein Widerstand = 28,698 Widerstands-Einheiten, und er verlängerte sich dabei um 54,0 Scalentheile. Da der Ventilator so lang war, wie oben angeführt, nnd parallel mit dem Drahte stand, kann man ohne Zweifel annehmen, dafs er überall in dem Drahte eine gleiche Abkühlung verursachte, und dafs folglich die Temperatur des Drahtes in jedem Punkte gleich war. Darauf wurde der Ventilator weggenommen, und der Platindraht in ein Lager von Eiderdaunen gelegt. Der Strom, der nun erforderlich war, um den Widerstand des Drahtes auf 28,698 Widerstands-Einheiten zu bringen, gab an der Tangentenbussole einen Ausschlag von 26° 54′. Der Draht verlängerte sich hierbei um 48,5 Scalentheile, und zeigte sich also 5,5 Theile kürzer, als im ersteren Falle. Es ist jedoch klar, dafs die Abkühlung des Drahtes, die während der Zeit, die zwischen dem Aufhören des Stromes und dem Augenblicke, wo der Widerstand gemessen wurde, verfloſs, gröſser war, wenn der Ventilator im Gange war, als wenn der Draht in den Eiderdaunen lag. Der wirkliche Unterschied zwischen der Länge des Drahtes in beiden Fällen kann sich also nicht auf 5,5 Scalentheile belaufen. Wenn man nun mit Hülfe der früher mitgetheilten Angaben über die Abkühlung des Platindrahtes diese für den Fall berechnet, dafs die Stromstärke = Tg. 48° 55′, und der Widerstand 28,698 Widerstands-Einheiten beträgt, so findet man, dafs die Abkühlung in einer Secunde 17,08 Scalentheile ausmacht, und wenn die Stromstärke = Tg. 26° 54′ und der Widerstand derselbe wie vorher ist, 3,74 Scalentheile in derselben Zeit. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen, multiplicirt mit 0,2, wird 2,7 Scalentheile. Subtrahirt man dieses Resultat von 5,5, so findet man, dafs der Draht 2,8 Scalentheile länger wurde, wenn der stärkere Strom ihn durchfloſs, als wenn er von dem schwächeren durchlaufen wurde, obgleich die Temperatur in beiden Fällen gleich war.

11. Mit einem Eisendrahte wurden gleiche Versuche wie mit dem Platindrahte angestellt, die zu analogen Re-

sultaten führten. Dieser Draht war von derselben Rolle, wie der Draht, der in meiner frühern Arbeit mit No. 1 bezeichnet ist. Wenn die Thermometer im Zinkkasten im Mittel + 17,5 Grade zeigten, stand der Faden des Fernrohrs auf dem Scalentheile 471,0, und der Widerstand im Drahte betrug 26,70 Widerstands-Einheiten [1]). Darauf wurde das Wasser zum Kochen gebracht, wobei die Thermometer im Mittel eine Temperatur von 90°,6 angaben. Der Widerstand war nun auf 35,34 Widerstands-Einheiten gestiegen, und der Faden des Fernrohrs blieb auf dem Scalentheile 294,0 stehen. Nachdem das Wasser bis zur Temperatur des Zimmers abgekühlt war, wurde der Draht mit einem galvanischen Strome erhitzt, bis der Widerstand der eben angegebene wurde. Dazu bedurfte es einer Stromstärke, die an der Tangentenbussole einen Ausschlag von 26° gab. Der Faden des Fernrohrs blieb nun auf dem Scalentheile 285,3 stehen. An einem der folgenden Tage, wo die Thermometer im Mittel + 18° zeigten, stand der Faden des Fernrohrs auf dem Scalentheile 474,3. Wenn der Strom den Draht durchflofs, und der Widerstand zu 35,34 Widerstands-Einheiten gefunden wurde, blieb der Fernrohrs-Faden auf 286,4 stehen. Bei der Erhitzung des Wassers zum Kochen, wobei der Widerstand des Drahtes der letztgenannte wurde, zeigten die Thermometer im Mittel 91°,5 und der Fernrohrs-Faden stand auf 296,5. Bei dem ersten Versuche war also der Draht 8,7 und bei dem letzteren 10,1 Scalentheile länger, wenn der Draht von dem galvanischen Strome erwärmt wurde, als wenn dieses mit Hülfe des kochenden Wassers geschah. Wenn hierzu die Ausdehnung der Eisenklemme beim Kochen des Wassers addirt wird, die, wie vorher gezeigt ist, 1,9 Scalentheile ausmacht, so wird der in Rede stehende Unterschied im Mittel 11,3 Scalentheile.

Hiervon mufs nun die Anzahl Scalentheile subtrahirt werden, um welche der Draht während 0,2 einer Secunde verkürzt ward. Um diese Verkürzung zu bestimmen, wur-

1) Diese Widerstände sind nicht mit derselben Einheit wie die des Platindrahtes gemessen, und deshalb nicht mit ihnen zu vergleichen.

den bei verschiedenen Stromstärken und Widerständen folgende 5 Versuche gemacht. Die erhaltenen Resultate sind zu der Stromstärke und dem Widerstande reducirt, die bei den letztgenannten Versuchen stattfanden.

	Die Verkürzung des Drahtes in Scalentheilen in einer Sec. Die Stromstärke = Tg 26°, und der Widerstand = 35,34.
Die Scale des kleineren Fernrohres stand in einem Abstande von 475 Mllm. von dem Spiegel. Die Stromstärke = Tg 26°; der Widerstand = 35,34. In 55,4 Tertien wurde der Draht um 5 Scalentheile verkürzt	28,33.
Der Abstand der Scale 488 Mllm.; Stromstärke und Widerstand dieselben wie bei dem letzten Versuche. 5 Scalentheile Verkürzung in 54,33 Tertien	28,12.
Der Abstand der Scale 550 Mllm. Die Stromstärke = Tg 15° 37′; der Widerstand = 29,4. 5 Scalentheile Verkürzung in 2 Sec. 34,2 Tertien	32,17.
Der Abstand 500 Mllm. Die Stromstärke = Tg 23° 10′; der Widerstand = 35,45. Der Draht war von Eiderdaunen umgeben. 5 Scalentheile Verkürzung in 1 Secunde 5,4 Tertien	29,53.
Der Abstand 458 Mllm. Die Stromstärke = Tg 12° 35′; der Widerstand = 28,73. 5 Scalentheile Verkürzung in 5 Secunden 33 Tertien. Der Draht war von Eiderdaunen eingehüllt	28,70.
Mittel	29,37.

In 0,2 einer Secunde verkürzte sich also der Draht 5,9 Scalentheile. Subtrahirt man diese Zahl von dem oben gefundenen Unterschiede 11,3, so findet man, dafs der Eisendraht 5,4 Scalentheile länger wurde, wenn er mit dem galvanischen Strom erhitzt, als wenn er mit Hülfe des kochenden Wassers zu derselben Temperatur gebracht wurde.

12. Mit Hülfe der oben mitgetheilten Angaben kann man leicht die Ausdehnung des Eisendrahts durch Wärme

berechnen. Beim Kochen des Wassers zeigten die im Zinkkasten stehenden Thermometer im Mittel eine Temperatur von 91°,05; aber diese Thermometer gaben wahrscheinlich die wirkliche Mittel-Temperatur des Eisendrahtes nicht ganz zuverlässig an. Da dieser Draht von derselben Rolle war, wie der in meiner vorigen Arbeit mit No. 1 bezeichnete, so kann man zur Berechnung der Temperatur des Drahtes die dabei aufgestellte Formel für die Veränderung des Leitungswiderstandes mit der Temperatur anwenden. Benutzt man die gemachten Bestimmungen des Widerstandes bei + 17°,5 und beim Kochen des Wassers, so findet man auf diese Art, dafs die Temperatur des Drahtes beim Kochen des Wassers 89 Grad betrug. Hierdurch erhält man den Ausdehnungs-Coëfficienten des Eisendrahtes durch Wärme gleich 0,00001287, wenn die Ausdehnung zwischen 17,5 und 89 Graden der Berechnung zum Grunde gelegt wird. Nach meiner frühern Arbeit war derselbe Coëfficient 0,00001181, wenn die Ausdehnung von ungefähr 4 zu 34 Graden geschah. Er war also um beinahe 9 Procent gestiegen. Für Stahl fand Fizeau eine Vergrößerung des Ausdehnungs-Coëfficienten von beinahe 6 Proc. bei ungefähr gleichen Temperatur-Gränzen.

13. In meiner frühern Arbeit findet sich eine Beobachtung über den Eisendraht No. 1, bei der die Temperatur des Drahtes 81°,82 war, also ungefähr 7° niedriger als die, welche hier beim Kochen des Wassers erhalten wurde. Nimmt man an, dafs der nun bestimmte Ausdehnungs-Coëfficient auch für 81°,82 gilt, so findet man, dafs sich bei diesen älteren Versuchen der Draht, als der galvanische Strom durch denselben ging, bei jedem Grade um 2,551 Scalentheile ausdehnte. Hieraus sieht man, dafs in meiner älteren Abhandlung die Verlängerung des Drahtes beim Durchgang des Stromes um so viel gröfser war als die, welche der wirklichen Temperatur des Drahtes entsprach, dafs der Ueberschufs einer Wärmeausdehnung von 2,57 Graden gleich kam. Wenn der obenstehende Unterschied 5,4 Scalentheile in Grade verwandelt wird, so beträgt derselbe Ueberschufs

2,19 Grade. Die Uebereinstimmung der auf verschiedenen Wegen gefundenen Resultate ist also befriedigend zu nennen.

14. Schliefslich wurden einige Bestimmungen über die Verlängerung des Drahtes gemacht, wenn er von zwei galvanischen Strömen von ungleicher Stärke bis zu derselben Temperatur erhitzt wurde. Die Untersuchung wurde auf dieselbe Art wie die entsprechenden Versuche mit dem Platindrahte bewerkstelligt.

Bei einer Temperatur im Zimmer von $+16°,8$ wurde im Fernrohr der Scalentheil 518,0 abgelesen. Der Draht wurde darauf von einem galvanischen Strome erhitzt, dessen Stärke $=$ Tg 33° 18′ war, und der Widerstand des Drahtes machte dabei 30,9 Widerstands-Einheiten aus, während der Ventilator in Thätigkeit war. Der Draht dehnte sich dabei bis zum Scalentheile 411,5 aus. Darauf wurde der Ventilator weggenommen, und der Draht in Eiderdaunen gelegt. Um den Draht soviel zu erhitzen, dafs der Widerstand 30,9 Widerstands-Einheiten wurde, bedurfte es einer Stromstärke, die an der Tangentenbussole gemessen, einen Ausschlag von 18° 5′ gab. Der Draht dehnte sich nun bis zum Scalentheile 424,5 aus.

Da man vermuthen konnte, dafs der starke Strom möglicher Weise einigen Einflufs auf die Elasticität des Drahtes ausübte, wurde am folgenden Tage derselbe Versuch wiederholt, aber nur mit halb so grofser Belastung des Hebels (m). Bei einer Temperarur von 17 Graden im Zimmer wurde im Fernrohr der Scalentheil 620 abgelesen. Der Draht wurde, während der Ventilator in Bewegung war, von einem galvanischen Strome erhitzt, dessen Stärke $=$ Tg 34° 8′ war, bis der Widerstand 30,9 betrug. Es bedurfte also nun zu derselben Erwärmung eines etwas stärkeren Stroms als bei dem vorigen Versuche, welches beweist, dafs der Ventilator in schnellere Rotation versetzt war. Der Draht dehnte sich hierbei zum Scalentheile 516,0 aus. Als der Ventilator fortgenommen, und der Draht in Eiderdaunen gelegt war, dehnte er sich bis zum Scalentheile 529,5

aus, wenn der Widerstand 30,9 und die Stromstärke = Tg 18° 20′ war.

Bei dem ersten Versuche war also der Draht 13 und bei dem letzten 13,5 Scalentheile länger, wenn der stärkere Strom den Draht durchfloſs, als wenn die Erwärmung mit dem schwächeren geschah. Hiervon muſs jedoch der Unterschied zwischen den Abkühlungen in beiden Fällen abgerechnet werden, welche natürlicher Weise gröſser war, wenn der Draht durch die Bewegung des Ventilators abgekühlt wurde, als wenn er in Eiderdaunen eingehüllt war. Wird die Abkühlung mit Hülfe der vorhin mitgetheilten Angaben berechnet, so findet man bei dem ersten Versuche, daſs, wenn die Stromstärke = Tg 33° 18′ ist, die Verkürzung des Drahtes in einer Secunde 46,58 Scalentheile ausmacht, und daſs, wenn die Stromstärke = Tg 18° 5′ ist, die Verkürzung 11,51 Scalentheile beträgt. Der Unterschied zwischen beiden ist also 35,07 und in 0,2 einer Secunde wird derselbe 7,0 Scalentheile. In dem letzteren Versuche wird, wenn die Stromstärke = Tg 34° 8′ ist, die Verkürzung 49,61, und, wenn die Stromstärke = Tg 18° 20′ ist, macht dieselbe 11,85 Scalentheile aus. Der Unterschied zwischen beiden für 0,2 einer Secunde macht 7,5 Scalentheile. Werden diese Zahlen von den vorher mitgetheilten Ueberschüssen subtrahirt, so findet man schlieſslich, daſs, wenn man den Eisendraht mit dem stärkeren Strome erhitzte, er 6 Scalentheile länger wurde, als wenn man dieses mit dem schwächeren Strome bewerkstelligte, obgleich die Temperatur in beiden Fällen dieselbe war.

II. *Ueber die phosphorigsauren Salze;* *von C. Rammelsberg.*

(Schluſs von S. 277.)

Phosphorigsaure Magnesia.

Dieses Salz ist nach H. Rose das löslichste unter den Erd- und Metallsalzen, so daſs die mit Ammoniak neutralisirte Auflösung von Phosphortrichlorid in Wasser mit Magnesiasalzen keine Fällung giebt. Indem er verdünnte phosphorige Säure mit kohlensaurer Magnesia im Ueberschuſs kochte und das Filtrat zuletzt im Vacuo verdampfte, erhielt er eine krystallinische Masse, welche beim Erhitzen viel Wasser gab und unter einer Feuererscheinung 54 Procent eines bräunlichen Rückstandes lieſs.

Wenn man die Auflösung des Phosphortrichlorids mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt (Ammoniak würde die Bildung des weiterhin zu beschreibenden Ammoniak-Doppelsalzes bewirken), und eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia hinzufügt, so trübt sich die klare Flüssigkeit beim Erhitzen und setzt einen starken Niederschlag ab, der beim Abkühlen sich theilweise wieder auflöst. Man filtrirt heiſs, und wäscht mit heiſsem Wasser aus. Aus dem Filtrat läſst sich, besonders nach Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, durch Erhitzen eine neue Portion phosphorigsaurer Magnesia fällen.

Aehnlich sind die Erscheinungen, wenn man die saure Auflösung des Phosphortrichlorids in verdünntem Zustande mit kohlensaurer Magnesia gelinde erwärmt. Die fast gesättigte Flüssigkeit, welche jedoch noch sauer reagirt, setzt beim Erhitzen viel phosphorigsaure Magnesia ab, aber das Filtrat enthält immer noch einen Theil aufgelöst, der nach Hinzufügung von ein wenig kohlensaurem Natron durch Kochen niederfällt.

Die phosphorigsaure Magnesia erscheint bei diesen Fällungen theilweise in deutlichen aber sehr kleinen Krystallen,

besonders wenn die Flüssigkeit verdünnt ist und mit dem Niederschlage einige Zeit in Berührung bleibt. Dieses krystallisirte Salz unterscheidet sich nur durch einen gröfseren Wassergehalt von den übrigen Niederschlägen, welche nach dem Trocknen ein lockeres weifses Pulver bilden.

In der phosphorigsauren Magnesia ist 1 At. Mg gegen 1 At. P enthalten. Dies folgt daraus, dafs das Salz, mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali oxydirt, durch Ammoniak vollständig gefällt wird. Das Filtrat ist frei von Phosphorsäure, enthält aber gewöhnlich eine Spur Magnesia. Oxydirt man das Salz durch Salpetersäure, so bleibt nach dem Glühen Pyrophosphat, $Mg^2P^2O^7$, dessen Zusammensetzung durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron usw. bestätigt wurde.

A. Krystallisirtes Salz.

1) 0,945 verloren bei 260° 0,472 Wasser und gaben, mit Salpetersäure oxydirt, 0,454 Pyrophosphat, entsprechend 0,09816 Mg und 0,1268 P.

2) 1,541 verloren über Schwefelsäure 0,432, bei 300° aufserdem noch 0,335, zusammen 0,767 Wasser. Mit HNO^3 = 0,762 $Mg^2P^2O^7$ = 0,164757 Mg und 0,21182 P.

3*a*) 2,056 eines Salzes, welches aus der frischbereiteten Auflösung *krystallisirter* phosphoriger Säure und kohlensaurer Magnesia erhalten war, mittelst HCl und $KClO^3$ oxydirt, dann durch Ammoniak gefällt, lieferten 1,08 $Mg^2P^2O^7$ = 0,2335 Mg und 0,30162 P.

3*b*) 1,415 desselben Salzes verloren bei 270° 0,67 Wasser, und gaben mit HNO^3 5,718 $Mg^2P^2O^7$ = 0,15524 Mg und 0,20052 P.

	1	2	3*a*	3*b*
Wasser	50,00	49,77		47,35
Magnesium	10,39	10,69	11,36	10,79
Phosphor	13,42	13,75	14,67	14,17
Oder im wasserfreien Salz:				
Magnesium	20,78	21,28	21,58	20,84
Phosphor	26,84	27,37	27,86	26,91

Es folgt hieraus, dafs die wasserfreie phosphorigsaure Magnesia

$$H^4 Mg^2 P^2 O^7$$

ist, nicht aber $HMgPO^3$, denn die Rechnung fordert:

$H^4 Mg^2 P^2 O^7$			$HMgPO^3$		
4H	= 4	= 1,77	H	= 1	= 0,96
2Mg	= 48	= 21,24	Mg	= 24	= 23,08
2P	= 62	= 27,43	P	= 31	= 29,80
7O	= 112	= 49,56	3O	= 48	= 46,16
	226	100.		104	100.

100 $H^4 Mg^2 P^2 O^7$ sind = 98,23 $Mg^2 P^2 O^7$

oder Pyrophosphat. Die Versuche ergaben

1	2	3*a*	3*b*.
96,00	98,45	99,77	96,37.

Die Abweichungen haben ihren Grund offenbar darin, dafs bei der Oxydation durch Salpetersäure in einem gewissen Zeitpunkt eine stürmische Entwicklung von NO^2 eintritt, wobei Salztheilchen mit fortgerissen werden.

Was nun den Wassergehalt dieses Salzes betrifft, so macht er 12 Mol. aus; die Formel

$$H^4 Mg^2 P^2 O^7 + 12\,aq.$$

erfordert

4H	= 4	= 0,90
2Mg	= 48	= 10,86
2P	= 62	= 14,03
7O	= 112	= 25,34
12aq.	= 216	= 48,87
	442	100.

Es verwittert an der Luft und über Schwefelsäure Im letzteren Fall war der Wasserverlust (nach 2) = 28,03 Proc. oder nahe 7 Mol. (berechnet = 28,51 Proc.).

B. Salz mit 5 Mol. Wasser.

Zu verschiedenen Zeiten habe ich aus der klaren und sauren Mischung der Auflösung von Phosphortrichlorid, schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Natron beim Er-

hätten einen Niederschlag erhalten, dessen Analysen auf der Formel

$$H^4 Mg^2 P^2 O^7 + 5aq$$

führen.

1) 1,662 verloren bei 300° 0,47 und gaben mit HNO^3 1,157 Rückstand.

2) 0,812 von einer späteren Darstellung gaben 0,234 Wasser. — 1,561, mit HNO^3 oxydirt, = 1,085 Rückstd.

Unter der Voraussetzung, er sey $Mg^2 P^2 O^7$, enthält er 0,2346 Mg und 0,303 P, während die directe Analyse 0,4 MgO = 0,24 Mg und 1,084 $Mg^2 P^2 O^7$ = 0,30274 P gab.

	1	2	direct.
Wasser	28,28	28,82	
Magnesium	15,05	15,03	15,37
Phosphor	19,44	19,41	19,39
Wasserfrei:			
Magnesium	20,98	21,11	21,39
Phosphor	27,10	27,27	27,24

Auch hierdurch bestätigt sich die Formel $H^4 Mg^2 P^2 O^7$. Die Menge des durch Salpetersäure entstehenden Pyrophosphats ist in 1) = 97,06, in 2) = 97,65 Proc. (statt 98,23).

Die Formel

$$H^4 Mg^2 P^2 O^7 + 5\,aq$$

verlangt

4 H	= 4	= 1,27
2 Mg	= 48	= 15,19
2 P	= 62	= 19,62
7 O	= 112	= 35,42
5 aq	= 90	= 28,50
	316	100.

Dieses Hydrat hat die Zusammensetzung des über Schwefelsäure verwitterten krystallisirten mit 12 aq. Als aber 1,18 lange Zeit über der Säure gestanden hatten, waren 0,179 Wasser entwichen = 15,17 Proc., während der gesammte Wassergehalt der Probe 30,25 Proc. war. Es kann also noch die Hälfte des Wassers (2½ Mol.) über Schwefelsäure entfernt werden.

Auch mittelst der krystallisirten Säure H^3PO^3 und kohlensaurer Magnesia bildet sich das Salz $H^4Mg^2P^2O^7$. Zwei Proben, von denen *a* auf Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, *b* aus dem Filtrat durch blofses Erhitzen niedergefallen war, und welche beide einige Zeit an der Luft gelegen hatten, gaben:

			Wasserfrei.	
	a	*b*	*a*	*b*
Wasser d. Trocknen bei 250°	25,73	24,39		
Pyrophosphat, d. Beh. mit HNO^3	72,0	72,8	96,93	96,25
Mg			20,96	20,81
P			27,07	26,88

Man sieht hieraus, dafs das Salz keinesweges der Säure entspricht, d. h. nicht $HMgPO^3$ ist. Sein durch Verwittern verminderter Wassergehalt entspricht 4 Mol. (berechnet 24,16 Proc.).

Die beiden soeben beschriebenen Hydrate gehören unzweifelhaft dem Salze $H^4Mg^2P^2O^7$ an.

Nichtsdestoweniger habe ich zu verschiedenen Zeiten Niederschläge erhalten und analysirt, welche im wasserfreien Zustande eine andere Zusammensetzung besitzen. Da dieses Resultat ganz unerwartet war, so wurden die Umstände, unter denen sie entstanden, nicht genauer beachtet, und es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, dieselben festzustellen.

I. 1) 1,296 verloren über Schwefelsäure 0,374, bei 250° noch 0,187.

2) 2,388 gaben bei 250° 1,04 Verlust und mit Salpetersäure 1,372 Pyrophosphat, entsprechend 0,29665 Mg und 0,38317 P.

3) 1,48 desselben Salzes, längere Zeit an der Luft aufbewahrt, lieferte 0,6 Wasser und 0,895 $Mg^2P^2O^7$ = 0,1935 Mg und 0,25 P. Als das Pyrophosphat analysirt wurde, fanden sich 0,2028 Mg.

Hiernach wären in 100 Th. enthalten:

	1	2	3	
Magnesium		12,42	13,06	(13,7)
Phosphor		16,04	16,89	
Wasser	43,29	43,55	40,54	

Man könnte leicht geneigt seyn, es für ein Hydrat $H^4Mg^2P^2O^7 + 9$ aq zu halten, welches 12,38 Mg, 16,00 P und 41,76 Wasser voraussetzt. Ein solches Salz mufs 57,2 Proc., oder, im entwässerten Zustande 98,23 Proc. Pyrophosphat $Mg^2P^2O^7$ liefern.

Nun hat der erste Versuch in der That 57,45, der zweite 60,47 Proc. des wasserhaltigen Salzes an Pyrophosphat ergeben. Allein anders stellt sich das Verhältnifs für das wasserfreie Salz. In diesem ist gefunden

	2	3	
Magnesium	22,00	21,98	(23,04)
Phosphor	28,41	28,40	

Diese Zahlen kommen denen der Formel $HMgPO^3$ (s. oben) weit näher, und wenn man, die directe Magnesiumbestimmung in 3 zum Grunde legend, in der früheren Form rechnet, so erhält man

		Sauerstoff.
MgO	= 38,4	15,36
(PO^3)	= 52,8	23,04
(HO)	= 8,8	7,82
	100	

und sieht, dafs der Sauerstoff der Magnesia zweimal so grofs wie der des Wassers ist.

Besonders aber giebt die Menge des Pyrophosphats, auf wasserfreies Salz berechnet, den Ausschlag. Statt 98,3 Proc. ist sie in beiden Versuchen nahe = 102 Proc.

Alles dieſs läſst glauben, das Salz sei

$HMgPO^7 + 4$ aq

H	= 1	= 0,47
Mg	= 24	= 13,63
P	= 31	= 17,61
3 O	= 48	= 27,28
4 aq	= 72	= 40,91
	176	100.

Es müfste 63 Proc., oder entwässert 106,7 Proc. Pyrophosphat geben; ist das Material der Analysen mit einem der vorher beschriebenen Salze gemengt gewesen, so erklären sich die Differenzen.

II. Zu verschiedenen Zeiten habe ich Salze von anderer abweichender Natur untersucht.

	Wasserfrei			Wassergehalt
	Oxydations-product mit HNO^3	Als $Mg^2P^2O^7$ berechnet =		des lufttrocknen Salzes.
		Mg	P	
1)	90,36	19,54	25,23	30,0
2)	85,0	18,36	23,73	29,45
3)	85,6	18,50	23,90	42,21
	direct	19,03	25,31	
4)	87,4 und 87,8	18,90	24,41	42,79

Der niedrige Gehalt an Phosphor und Magnesium und die Menge des Pyrophosphats führen auf die Vermuthung, dafs man es mit

$$H^3MgPO^4$$

zu thun habe,

$$\begin{aligned} 3H &= 3 = 2{,}46 \\ Mg &= 24 = 19{,}68 \\ P &= 31 = 25{,}41 \\ 4O &= 64 = 52{,}45 \\ &\overline{122}\quad\overline{100,} \end{aligned}$$

welches 91 Proc. $Mg^2P^2O^7$ geben mufs. Man hätte dann die neue Erscheinung eines phosphorigsauren Salzes mit 3 At. chemisch gebundenen Wassers und es gäbe drei Magnesiasalze:

$$H\,\dot{M}g\,P\,O^3 = \dot{H}\,,\dot{M}g^2\,\ddot{P}$$
$$H^4Mg^2P^2O^7 = \dot{H}^2,\dot{M}g^2\,\ddot{P}$$
$$H^3Mg\,P\,O^4 = \dot{H}^3,\dot{M}g^3\,\ddot{P}$$

Vielleicht gelingt es, die Bedingungen für die Bildung dieser Salze und die Existenz der ersten und dritten Art zweifellos festzustellen.

H. Rose hat ein krystallinisches Salz erhitzt, und neben vielem Wasser Wasserstoff, Spuren von Phosphor und

nach Eintreten einer Feuererscheinung einen bräunlichen Rückstand = 45,9 Proc. erhalten.

Das entwässerte Salz hat mir immer deutlich Phosphorwasserstoff und freien Phosphor, das Phänomen des Verglimmens und einen bräunlichen Rückstand geliefert, allein die Menge des fortgeführten Phosphors schien sehr veränderlich, und die des Rückstandes war 95,5 — 96,7 Proc.

0,913 eines zuvor bei 200° getrockneten Salzes (welches 26,2 Proc. Wasser verloren hatte) wurden in einem langsamen Wasserstoffstrom geglüht. Es bildete sich kein Wasser mehr, wohl aber wurde Phosphor frei und es entwich ziemlich viel selbstentzündliches Gas. Der rothbraune Rückstand war = 0,855 = 93,68 Proc.

Beim Auflösen dieses Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure blieb rothe Phosphorsubstanz zurück, welche mittelst chlorsauren Kalis und Säure oxydirt eine Flüssigkeit gab, welche von Ammoniak nicht getrübt wurde, mit Magnesiamischung 0,055 Pyrophosphat lieferte, also = 0,01536 P war. Die Auflösung des Rückstandes, eingedampft, und dann verdünnt und mit Ammoniak gefällt, lieferte 0,788 $Mg^2 P^2 O^7$ = Mg 0,17038 und P 0,22007. Das Filtrat hinterliefs nach dem Abdampfen und Glühen einen Rückstand, welcher durch Schmelzen mit Alkali usw. keinen Gehalt an Phosphor, sondern nur 0,0281 Mg in Form von 0,13 $Mg^2 P^2 O^7$ ergab.

Hiernach bestand der Rückstand vom Glühen der phosphorigsauren Magnesia aus

freiem	P	1,80	
	Mg	19,93	92,17 $Mg^2 P^2 O^7$
	P	25,74	
	O	46,50	
	Mg	3,29	
	(O	2,19)	
		99,45.	

Oder 100 Th. $H^4 Mg^2 P^2 O^7$

enthaltend		enthielten im Glührückstand	
Mg	21,24	21,74	
P	27,43	geb. 24,10	25,78
		frei 1,68	

Man sieht hieraus, dafs der Glührückstand hauptsächlich aus Pyrophosphat besteht, und daneben freie Magnesia enthält, deren Menge, sowie die des gasförmig entwichenen Phosphors (1,65 Proc.) im vorliegenden Fall als ein Maximum zu betrachten ist, weil das Glühen in Wasserstoffgas stattfand.

Es scheint doch nicht, dafs das Freiwerden von Phosphor hier und in ähnlichen Fällen auf einer Zersetzung von Phosphorwasserstoff durch die Hitze beruhe, wie H. Rose angenommen hat. Denn man beobachtet die Abscheidung von Phosphor und die Bräunung des bis dahin fast weifsen Rückstandes erst beim Abkühlen, wenn er mit Luft in Berührung kommt. Ich glaube deshalb, dafs aufser der Wirkung des Wasserstoffs auf das Pyrophosphat in der Hitze, der oxydirende Einflufs der Luft auf gleichzeitig entstandenes Phosphormagnesium die Ursache der Phosphorabscheidung ist.

Phosphorigsaure Ammoniak-Magnesia.

Fügt man zu der durch Zersetzung des Phosphortrichlorids durch Wasser erhaltenen Flüssigkeit ein Magnesiasalz und hierauf Ammoniak, so entsteht ein starker krystallinischer Niederschlag. Aus verdünnten Auflösungen scheiden sich noch deutlichere durchsichtige Krystalle ab. Dies ist ein in Wasser schwer lösliches Ammoniakdoppelsalz.

Beim Erhitzen entwickelt es Wasser und Ammoniak, später treten Wasserstoff und Phosphor auf, und nach dem Glühen bleibt ein weifser Rückstand, der sich während des Erkaltens bräunt.

Zur Analyse wurde das Salz mit Natronlauge destillirt, und das Ammoniak in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen; die gefällte Magnesia wurde abfiltrirt, das Filtrat sauer gemacht und mit chlorsaurem Kali digerirt, worauf die Phosphorsäure mit Ammoniak und Magnesiamischung gefällt wurde.

	Gefunden.			
	1	2	3	4
Ammonium	4,51			4,80
Magnesium	9,43	10,2	9,82	10,41
Phosphor	17,29		16,74	18,16

$H^4 Am^2\}Mg^3P^4O^{12}+16$ aq			$H^8 Am^2\}Mg^3P^4O^{14}+16$ aq		
4 H	= 4 =	0,56	8 H	= 8 =	1,06
2 Am	= 36 =	5,03	2 Am	= 36 =	4,76
3 Mg	= 72 =	10,06	3 Mg	= 72 =	9,58
4 P	= 124 =	17,32	4 P	= 124 =	16,49
12 O	= 192 =	26,80	14 O	= 224 =	29,81
16 aq	= 288 =	40,24	16 aq	= 288 =	38,30
	716	100.		752	100.

Die Analysen entscheiden nicht, ob das Salz, der ersten Formel gemäfs, 4 Mol. H^6PO^8, oder nach der zweiten 2 Mol. $H^8P^2O^7$ entspricht.

Der Verlust bei 230°, zu 45,7 Proc. gefunden, schliefst das Krystallwasser und einen Theil des Ammoniaks ein.

Die Menge des Glührückstandes war = 50,57 Proc. und seine Zusammensetzung

		oder auf 100 Th. Salz
Magnesium	20,16	10,2
Phosphor	31,35	15,86
Sauerstoff	48,49	
	100.	

Hiernach ist $\frac{1}{10}$ des Phosphors verflüchtigt und im Rückstand ist Mg : P = 5 : 6 Atomen gegen 18 At. Sauerstoff, $Mg^5P^6O^{18}$. Er kann also nicht reines Pyrophosphat, $Mg^2P^2O^7$, seyn, obwohl dies seine Hauptmasse bildet, und das Verhältnifs von Mg:O = 2:7,2 ist.

Schwer zu beweisen, mit den Versuchen aber wohl im Einklang, ist die Annahme, dafs der Glührückstand aufserdem Metaphosphat und eine kleine Menge Phosphormagnesium enthalte in dem Verhältnifs

$$6\ Mg^3P^2O^7$$
$$2\ MgP^2O^6$$
$$MgP^2$$

Er würde alsdann sein:

5 Mg	= 120	= 20,20
6 P	= 186	= 31,32
18 O	= 288	= 48,48
	594	100

und müfste 49,8 Proc. des Salzes betragen und 15,6 Proc. Phosphor von demselben enthalten.

Phosphorigsaures Nickel.

Trägt man in die Auflösung von Phosphortrichlorid frisch gefälltes kohlensaures Nickel, und nimmt den gröfsten Theil der freien Säure durch kohlensaures Natron fort, so setzt die Flüssigkeit beim Erhitzen einen grünen Niederschlag ab. Wird das stark gefärbte saure Filtrat von Neuem mit kohlensaurem Natron theilweise gesättigt, so fällt in der Wärme abermals eine gewisse Menge des Salzes nieder. Diese Niederschläge von phosphorigsaurem Nickel sind frei von basischem Chlorid und von Carbonat, so lange das Filtrat noch sauer ist. Sie wurden heifs ausgewaschen und erscheinen lufttrocken als grüne Pulver. Ein Unterschied in der Zusammensetzung findet bei den verschiedenen Producten nicht statt.

Zu den Analysen 1—3 diente das Material einer ersten, zu 4 das einer zweiten, und zu 5—7 das einer dritten Darstellung.

Die *Wasserbestimmung*, durch allmäliges Trocknen des lufttrocknen Pulvers bis zu constantem Gewicht bei 250° ergab

1. 26,38 Proc.	4. 26,68 Proc.	5. 24,53 Proc.
3. 25,25 »		6. 28,52 »
		7. 26,27 »

Ueber Schwefelsäure betrug der Wasserverlust in

1. 12,67 Proc.	4. 12,31 Proc.	6. 15,84 Proc.

Die Analyse des phosphorigsauren Nickels ist nicht leicht. Das Salz wurde in Chlorwasserstoffsäure mit Zusatz von chlorsaurem Kali aufgelöst, und die Basis durch Kochen mit Kalilauge gefällt. Das durch Glühen daraus erhaltene

Nickeloxyd enthielt zuweilen nur eine Spur Phosphorsäure, öfter bestimmbare Mengen, die sich fanden, als es mit kohlensaurem Natron geglüht und mit Wasser behandelt wurde. Aus den alkalischen Flüssigkeiten wurde die Phosphorsäure nach dem Ansäuern durch Chlorwasserstoffsäure und Uebersättigen mit Ammoniak mittelst Magnesiamischung gefällt. (Analysen 2., 5., 7.). In anderen Fällen wurde das Salz mit Salpetersäure erhitzt, geglüht, mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, und dann mit Wasser behandelt. (Analyse 1, 3, 4, 6.)

	NiO	$Mg^2P^2O^7$
1.	1,744 = 0,665	
2.	1,546 = 0,568	0,828
3.	2,277 = 0,9	1,162
4.	1,874 = 0,751	0,972
5.	2,439 = 0,939	1,415
6.	2,836 = 0,987	1,414
7.	2,915 = 1,075	1,518

Da das lufttrockne Salz veränderliche Mengen hygroskopischen Wassers enthält, bei langem Liegen aber verwittern kann, so sind die Resultate hier auf entwässertes Salz berechnet und es ist die dem gefundenen Nickel entsprechende Menge Phosphor (Ni:P = 58:31) beigefügt.

	Gefunden.		Berechnet.
	Ni	P	P
1.	40,60		21,70
2.	39,12	20,32	20,91
3.	41,44	19,07	22,15
4.	42,80	19,76	22,87
5.	40,13	21,46	21,45
6.	38,17	19,47	20,40
7.	39,20	20,34	20,95
8.	38,32[1])		20,14
9.	38,52	20,55[2])	20,24

1) Bei dieser Analyse wurde das durch Salpetersäure entstandene Pyrophosphat mit kohlensaurem Alkali geschmolzen. Das ausgelaugte NiO entsprach 43,25 Proc. Nickel, reducirte sich aber durch Auflösen und Fällen mit Kalilauge auf die angegebene Menge.

2) Dieses Salz war mittelst der krystallisirten Säure in frisch bereiteter Auflösung dargestellt worden.

Es steht hiernach, trotz mancher Abweichungen, zunächst fest, dafs das untersuchte phosphorigsaure Nickel 1 At. Nickel gegen 1 At. Phosphor enthält, und es fragt sich nur, ob das Salz

$$H\,Ni\,P\,O^3 \text{ oder } H^4\,Ni^2\,P^2\,O^7$$

ist.

Geht man von dem gefundenen Nickelgehalt aus, läfst die Analysen 3 und 4 bei Seite, deren hoher Metallgehalt keinem höheren Phosphorgehalt entspricht, und berechnet die Gruppe $Ni^3\,P^2\,O^8$, so erhält man:

	Ni	P	O	Rest = $H^2\,O$	Sauerstoffverhältnifs
1.	40,6	21,7	28,0	9,70 = 8,62 O	5 : 1,54
2.	39,12	20,91	26,98	12,99 = 11,55 O	5 : 2,14
5.	40,13	21,45	27,68	10,74 = 9,55 O	5 : 1,70
6.	38,17	20,40	26,33	15,10 = 13,42 O	5 : 2,5
7.	39,20	20,95	27,04	12,81 = 11,38 O	5 : 2,1
8.	38,32	20,14	26,43	14,77 = 13,13 O	5 : 2,4
9.	38,52	20,24	26,12	15,12 = 13,44 O	5 : 2,5

Das Mittel des Sauerstoffverhältnisses ist mithin = 5 : 2, mithin ist das Salz

$$Ni^2\,P^2\,O^5 + H^4\,O^2 = H^4\,Ni^2\,P^2\,O^7$$

und mufs enthalten

			Gefunden im Mittel von 7 Analysen.
4 H =	4 =	1,36	
2 Ni =	116 =	39,46	39,15
2 P =	62 =	21,09	
7 O =	112 =	38,09	
	294	100.	

Beiläufig bemerkt, müfste das Salz H Ni P O^3 42,03 Proc. Nickel und 22,47 Proc. Phosphor enthalten.

Da 100 Th. $H^4\,Ni^2\,P^2\,O^7$ = 98,64 $Ni^2\,P^2\,O^7$ sind, während H Ni P O^3 = 105,07 Pyrophosphat sind, so dienen auch die Versuche, bei welchen das Salz mit Salpetersäure oxydirt wurde, der ersten Formel zur Bestätigung. Diese Versuche haben nämlich

98,98 — 97,44 — 97,60 — 98,10 — 98,2 Proc.

Pyrophosphat gegeben.

Was nun den Wassergehalt betrifft, so müfste er evident 6 Mol. aus = 26,96 Proc., wovon die Hälfte als 3 Mol. = 13,43 Proc. über Schwefelsäure entweicht.

Die vorstehenden Versuche beweisen, dafs das phosphorigsaure Nickel den Ausdruck

$$H^4 Ni^2 P^2 O^7 + 6\,aq$$

hat, der älteren Formel

$$\dot{Ni}^2 \ddot{P} + 2\dot{H} + 6\,aq$$

entsprechend.

Wird das getrocknete Salz bei Luftausschlufs erhitzt, so giebt es nach H. Rose neben vielem Wasser reines Wasserstoffgas.

Ich fand, dafs bei 300° getrocknetes Salz kein Wasser gab, sich dunkel färbte, Wasserstoff ausgab und 95,9 Proc. schwärzlichen Rückstand liefs, der sich in Chlorwasserstoffsäure bis auf Spuren eines schwarzen Pulvers (Phosphornickel) auflöst. Er besteht im Wesentlichen aus Pyrophosphat, $Ni^2 P^2 O^7$, und enthält

	nach der Rechnung	gefunden
2 Ni	= 116 = 40,0	40,80
2 P	= 62 = 21,4	21,19
7 O	= 112 = 38,6	
	290 100.	

Phosphorigsaures Kobalt.

H. Rose erhielt aus der mit Ammoniak gesättigten Auflösung von Phosphortrichlorid in Wasser durch Kobaltchlorid einen rothen Niederschlag und ein stark gefärbtes Filtrat. Das Salz ist nach ihm in Wasser etwas löslich, und wird beim Glühen erst violett, dann schwarz.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Salz wurde durch Eintragen frischgefällten Kobaltcarbonats in die Auflösung des Phosphortrichlorids dargestellt. Aus der noch sauren Flüssigkeit scheidet sich beim Erhitzen eine gewisse Menge phosphorigsaures Kobalt als rother Niederschlag aus. Das stark gefärbte Filtrat giebt nach Zusatz von ein wenig kohlensaurem Natron eine neue Menge des Salzes, und nun

kann in gleicher Art verschiedene Fällungen erhalten, welche frei von Carbonat und basischem Chlorid sind, wenn die Filtrate sauer reagiren. Die Zusammensetzung solcher fractionirten Fällungen zeigt keine erheblichen Unterschiede.

A. Wasserbestimmung. Das heifs gewaschene und lufttrockne Salz ist kaum von gleichmäfsiger Beschaffenheit zu erhalten, weil es sowohl über Schwefelsäure als beim Erwärmen leicht Wasser abgiebt. Bei 250° ist es wasserfrei und von schönblauer Farbe.

B. Kobalt- und Phosphorbestimmung. Gewöhnlich wurde das Salz durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali in phosphorsaures Kobalt verwandelt. Durch Ammoniak und Ammoniumhydrosulfür wurde das Kobalt gefällt, und nach Neutralisation mit Essigsäure das Schwefelkobalt von der farblosen Flüssigkeit abfiltrirt, welche zur Phosphorbestimmung diente. Das getrocknete und erhitzte Schwefelmetall wurde in Königswasser aufgelöst, und die Auflösung entweder mit Schwefelsäure verdampft, das Kobalt als Sulfat bestimmt, gewöhnlich aber mit Kalilauge gefällt und der Niederschlag nach dem Glühen durch Wasserstoff reducirt.

Die Analyse läfst sich dadurch vereinfachen, dafs man die saure Auflösung des Phosphats direct durch Kalilauge kochend fällt, und den Niederschlag, der nicht frei von Phosphor ist, mit kohlensaurem Alkali schmilzt, worauf man den ausgelaugten Rückstand in Wasserstoff reducirt.

1) 1,703 bei 270° = 0337 aq und 0,6075 Co.
2) 1,065 = Co 0,347; $Mg^2 P^1 O^7$ 0,675 = P 0,18813.
3) 1,252 = 1,02 Co SO^4 und 0,048 $Co^3 O^4$, zusammen = Co 0,4277; 0,815 $Mg^2 P^2 O^7$ = P 0,2276. — 1,257 = 0,265 aq.

4 *a*) 1,355 = Co 0,443 und 0,87 $Mg^2 P^2 O^7$ = P 0,243.
4 *b*) 1,309 = 0,286 aq. Co 0,425 [1])
5 *a*) 2,148 = Co 0,708; — 1,409 $Mg^2 P^4 O^7$ = P 0,40244.
5 *b*) 1,378 = 0,291 aq. — Co 0,452.
6 *a*) 2,175 = Co 0,746. — 1,391 $Mg^2 P^3 O^7$ = P 0,38848.
6 *b*) 1,674 = 0,35 aq. Co 0,57.

1) Die Analysen *a* und *b* beziehen sich auf Salz einer und derselben Darstellung.

Also in 100

	1	2	3	4a	4b	5a	5b	6a	6b
Wasser	19,80		21,06		21,85		21,12		20,91
Kobalt	35,67	32,6	34,16	32,70	32,47	32,96	32,80	34,3	34,04
Phosphor		17,7	18,18	17,93		18,73		17,8	

Oder berechnet auf wasserfreies Salz.

	Kobalt.	Phosphor.
1)	44,47	
2)	41,31	22,43
3)	43,28	23,03
4a)	41,84	22,94
4b)	41,55	
5a)	41,79	23,74
5b)	41,58	
6a)	43,37	22,50
6b)	43,04	

Später habe ich eine frischbereitete Portion des Salzes gleich nach der Fällung im Wasserbade getrocknet. 2,25 verloren dann bei 200° 0,362, während 1,73, mit Salpetersäure oxydirt, dann mit kohlensaurem Alkali geschmolzen und ausgelaugt, 0,83 $Co^3 O^4$ = Co 0,6123 gaben. Dies sind 42,18 Proc. des entwässerten Salzes.

Die mitgetheilten Analysen beweisen unwiderleglich, dafs das phosphorigsaure Kobalt der Formel

$$H\,Co\,P\,O^3$$

entspricht, nicht aber der dem Nickelsalz analogen

$H\,Co\,P\,O^3$			$H^4\,Co^2\,P^2\,O^7$		
H	= 1	= 0,71	4 H	= 4	= 1,34
Co	= 60	= 42,86	2 Co	= 120	= 40,27
P	= 31	= 22,14	2 P	= 62	= 20,80
3 O	= 48	= 34,29	7 O	= 112	= 37,59
	140	100.		298	100.

Ein fernerer Beweis für die erste Formel liegt in der Menge des Pyrophosphats, welches das Salz bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert. Zwei Versuche gaben 102,4 und 103,3 Proc., während

100 H Co PO^3 = 105 $Co^2 P^2 O^7$
» $H^4 Co^2 P^2 O^7$ = 98,66 »

sind.

Der Wassergehalt des lufttrocknen Salzes ist = 2 Mol.

H Co P O^8 + 2 aq.

H	= 1	= 0,57
Co	= 60	= 34,09
P	= 31	= 17,61
3 O	= 48	= 27,27
2 aq	= 36	= 20,46
	176	100.

Ueber Schwefelsäure verliert es die Hälfte oder 1 Mol. Wasser = 10,23 Proc. (gefunden 9,08 Proc.)

Nach H. Rose giebt das phosphorigsaure Kobalt in der Hitze reines Wasserstoffgas, zeigt eine Feuererscheinung und läfst einen schwarzen Rückstand.

Ich habe dieselben Resultate erhalten; es wird weder Phosphor noch Phosphorwasserstoff frei, wenn man das entwässerte Salz bei Luftabschlufs erhitzt. Die Menge des schwarzen Rückstandes war = 97,6—98,9 Proc., welche Differenzen von einem kleinen Rückhalt an Wasser herrühren.

Offenbar ist der Rückstand = Co P O^3, wonach er 99,29 Proc. betragen mufs. Bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure bleibt ein Theil unaufgelöst, in welchem nahe gl. At. Phosphor und Kobalt enthalten sind [1]). Dieser Theil ist Phosphorkobalt, dessen Gegenwart sich auch dadurch verräth, dafs der Glührückstand sich in Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe vollständig auflöst. 100 Th. ergaben auf diese Art 105 $Co^2 P^2 O^7$, berechnet 105,7.

Das phosphorigsaure Kobalt zerfällt also in der Hitze in Wasserstoff, Pyrophosphat und Phosphormetall,

7 H Co P O^3 = H^7, 3 $Co^2 P^2 O^7$
Co P
7 Co P O^8

Ebenso ist der Vorgang beim Mangan-, Zink- und Bleisalz.

1) Ein Versuch ergab in diesem Rückstand auf 31 Th. Phosphor 77 Th. Kobalt, was dem Verhältnifs $Co^5 P^4$ entspricht.

Phosphorigsaures Mangan.

Es wurde entweder dadurch dargestellt, dafs die Auflösung von Phosphortrichlorid mit essigsaurem Mangan vermischt und dann mit Ammoniak neutralisirt wurde, oder dadurch, dafs eine Auflösung von phosphoriger Säure mit kohlensaurem Mangan fast gesättigt und dann mit kohlensaurem Natron soweit versetzt wurde, dafs ein Niederschlag entstand, die Flüssigkeit aber noch deutlich sauer war. Das phosphorigsaure Mangan ist ein röthlichweifses lockeres Pulver.

A. Wassergehalt. Das lufttrockne Salz verliert beim Aufbewahren über Schwefelsäure eine von seinem hygroskopischen Zustande abhängige Quantität Wasser, welche oft bis 5 Proc. beträgt. Ein Versuch, bei welchem das Salz die geringste Menge Feuchtigkeit zu enthalten schien, gab 3,96 Proc.

Durch Erhitzen tritt eine neue Menge Wasser aus, und steigt die Temperatur auf 200°, so beträgt der Verlust nahe das Doppelte des früheren oder 8 Proc. Jene Probe, welche über Schwefelsäure 3,96 Proc. verloren hatte, gab noch 8,36 Proc., zusammen 11,68 Proc. Eine zweite Probe gab 7,17 Proc. Ebenso zeigten andere Versuche, dafs das lufttrockne Salz nahe 12 Proc. Wasser enthält.

Bestimmung des Mangans und Phosphors. Zu diesem Zweck wurde das Salz mit Salpetersäure wiederholt abgedampft, das phosphorsaure Mangan mit kohlensaurem Alkali geglüht, ausgelaugt, und nach dem Glühen als Manganoxydoxydul gewogen. In dem alkalischen Auszug wurde die Phosphorsäure bestimmt [1]).

Vier Analysen, auf das wasserfreie Salz berechnet, haben gegeben:

	1	2	3	4 [2])
Mangan	39,70	40,43	40,0	41,4
Phosphor	23,21	22,45		

1) Die Zerlegung des pyrophosphorsauren Mangans kann nicht durch alkalische Schwefelmetalle geschehen.

2) Mittelst stark eingedampfter phosphoriger Säure bereitet. Das Mn^3O^4 änderte durch dreimaliges Schmelzen und Auslaugen sein Gewicht durchaus nicht.

Diese Zahlen beweisen, dafs das phosphorigsaure Mangan der Formel

$$H\,Mn\,P\,O^3$$

entspricht.

H	= 1	= 0,74
Mn	= 55	= 40,74
P	= 31	= 22,96
3 O	= 48	= 35,56
		100.

Das lufttrockne Salz enthält 1 Mol. Wasser, von welchem es über Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ verliert.

Lufttrocken. $H\,Mn\,P\,O^3 + aq$			Ueber Schwefelsäure getrocknet. $3\,H\,Mn\,P\,O^3 + 2\,aq$			Gef.
		Gef.				
H = 1	= 0,65		3 H = 3	= 0,68		
Mn = 55	= 35,95		3 Mn = 165	= 37,41		
P = 31	= 20,26		3 P = 93	= 21,09		
3 O = 48	= 31,38		9 O = 144	= 32,66		
aq = 18	= 11,76	11,68	2 aq = 36	= 8,16	8,36	8,04
153	100.		441	100.		

Wird $HMnPO^3$ in Pyrophosphat $= Mn^2P^2O^7$ verwandelt, so mufs es 105,2 Proc. geben. Ich habe in einem Versuche nur 103 Proc. erhalten, trotzdem die Probe mehrfach mit Salpetersäure erhitzt worden war.

H. Rose, welcher das phosphorigsaure Mangan nicht analysirte, erhielt aus dem getrockneten Salze durch Salpetersäure 99,24 Proc. des Phosphats, und führt an, es gebe bei stärkerem Trocknen noch die Hälfte des Wassers, welches chemisch gebunden sey. Das Salz H. Rose's mufs demnach

$$2\,HMnPO^3 + aq$$

gewesen seyn (6,25 Proc. Wasser), welches 98,6 Proc. Pyrophosphat bildet.

Die vorstehenden Versuche entscheiden, dafs das phosphorigsaure Mangan 1 At. Wasserstoff gegen 1 At. Mangan enthält. Die Formel $H^4Mn^3P^2O^7$ würde zwar dieselben Procentzahlen wie das Hydrat $2\,HMnPO^3 + aq$ geben,

jedoch die wasserfreie Verbindung seyn, und, wie gesagt, nur 98,6 Proc. Pyrophosphat entsprechen.

Verhalten in der Glühhitze. H. Rose führt an, dafs das Salz beim Erhitzen sich unter einer Feuererscheinung zersetze, besonders, wenn es zuvor vollkommen getrocknet worden, dafs es ein nicht selbst entzündliches Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff gebe, in welchem um so mehr von letzterem, je trockner das Salz sey, und dafs Spüren von Phosphor sich verflüchtigen. Er fand in dem Glührückstande, der aus einem stark getrockneten Salze erhalten war, 44,18 Proc. Mangan, und hielt ihn danach für $Mn^5 P^4 O^{15}$

5 Mn	= 275	= 43,10
4 P	= 123	= 19,28
15 O	= 240	= 38,62
	638	100,

d. h. es wäre ein Gemenge von

Phosphat $Mn^3 P^2 O^8$

und Pyrophosphat $Mn^2 P^2 O^7$, und die Zersetzung in der Hitze erfolgte nach dem Schema:

$$5\,H\,Mn\,P\,O^3 = \begin{cases} Mn^5 P^4 O^{15} \\ H^3 P \\ H^2 \end{cases}$$

Demgemäfs müfste die Menge des Glührückstandes 94,52 Procent des entwässerten Salzes betragen.

Da H. Rose leider den Phosphorgehalt des Glührückstandes nicht bestimmt hat, so ist sein Schlufs auf die Natur des letzteren nicht ganz sicher.

Wenn man das bei 200—230° getrocknete Salz stärker erhitzt, so bräunt es sich, verglimmt und giebt ein Gas, welches sich allerdings an der Luft von selbst entzündet, wenn es am Ort des Ausströmens noch eine höhere Temperatur hat. Dabei sublimirt Phosphor von rother Farbe.

Der Glührückstand löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit Hinterlassung eines nicht bedeutenden braunen Rückstandes auf, welcher aus Phosphor, gemengt mit etwas Phosphormangan, besteht.

Die Menge des Glührückstandes betrug vom wasserfreien Salz in drei Versuchen:

99,2 Proc.
98,76 »
98,1 »

und seine Zusammensetzung wurde gefunden:

Mangan	41,27	41,45	42,12	40,96
Phosphor		23,96	23,66	23,23

Er enthält also etwa $\frac{1}{4}$ mehr Phosphor als H. Rose voraussetzte, und er ist im Ganzen als

$$Mn\,P\,O^3$$

aufzufassen, wonach seine Menge 99,26 Procent betragen müfste, und seine Zusammensetzung seyn würde:

$$\begin{aligned} Mn &= 55 = 41{,}05 \\ P &= 31 = 23{,}13 \\ 3\,O &= 48 = 35{,}82 \\ &\overline{134} \quad \overline{100.} \end{aligned}$$

Seine braune Farbe und sein Verhalten gegen Säuren deuten auf das Vorhandensein von Phosphormangan, und er läfst sich wohl am einfachsten als ein Gemenge von Pyrophosphat $Mn^3\,P^1\,O^7$ mit einem solchen betrachten, allein eine Trennung beider ist unmöglich, weil das Phosphoret bei seiner feinen Zertheilung von Chlorwasserstoffsäure gröfstentheils aufgelöst wird (ohne eine sichtliche Entwicklung von Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff). Es ist möglich, daſs das Ganze

$$3\,Mn^3\,P^1\,O^7$$
$$\text{und}\quad \underline{Mn\,P}$$
$$= 7\,(Mn\,P\,O^3)$$

wäre, obwohl der im braunen Rückstande, welchen die Säure hinterläfst, enthaltene Phosphor, besonderen Versuchen zufolge, immer weniger als $\frac{1}{7}$ der gesammten Menge, nämlich $\frac{1}{16} - \frac{1}{15} - \frac{1}{14}$ betrug.

Hiernach zersetzt sich das phosphorigsaure Mangan in der Glühhitze in folgender Art:

$$7\,H\,Mn\,P\,O^3 = \left\{ \begin{array}{l} 3\,Mn^3\,P^1\,O^7 \\ Mn\,P \\ H^7 \end{array} \right.$$

Die untergeordnete Bildung von etwas Phosphorwasserstoff läfst sich aus der Wirkung des Wasserstoffs auf beide Producte erklären, ebenso das Freiwerden von Phosphor; dennoch ist der Phosphorverlust im Ganzen, wie die Analysen zeigen, sehr gering, und wenn man die bei der Zersetzung auftretenden Gase aus einer längeren Röhre kalt ausströmen läfst, so ist kein selbstentzündliches Gas dabei; es scheint sich nur Wasserstoffgas zu entwickeln, welches ein wenig Phosphordampf fortführt oder von einer Spur Phosphorwasserstoffgas begleitet ist.

III. *Ueber Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen; von Em. Schöne.*

(Im Auszuge aus No. 4 des *Bull. d. l. Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou* 1866, vom Verfasser mitgetheilt).

Die Literatur der Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen, soweit sie maafsgebend gewesen ist für die jetzigen Kenntnisse, wird eröffnet durch die Abhandlung Berthollet's, *Observations sur l'hydrogène sulfuré*[1])(1798), in welcher die für das Studium der Schwefelverbindungen wichtig gewordene Frage angeregt wurde, in welchem Zustande der Schwefel in den sogenannten Schwefellebern, d. i. in den durch Zusammenschmelzen von Schwefel und den Alkalien oder alkalischen Erden erzeugten Verbindungen enthalten sey.

Berthollet war — zu einer Zeit, wo noch nicht bewiesen war, dafs die Alkalien und alkalischen Erden zusammengesetzte Körper seyen — der Ansicht, dafs in den Sulfiden[2]) der Schwefel einfach mit dem Alkali vereinigt sey,

1) *Ann. de chimie*, XXV, 233.

2) Seitdem die von Berzelius in die Nomenclatur eingeführte Bezeichnung »Sulfuret« seit einiger Zeit aufgehört hat, herrschend zu seyn, trifft man in deutschen Abhandlungen und Handbüchern verschiedene

das Sulfat aber, welches er zuerst in den betreffenden Lösungen nachwies, erst beim Zusammentreffen mit Wasser erzeugt werde.

Nachdem H. Davy die zusammengesetzte Natur der Alkalien dargethan, wurde von Vauquelin und Gay-Lussac die Ansicht geltend gemacht, dafs das Sulfat sich keineswegs erst durch Einwirkung des Wassers bilde, dafs es vielmehr bereits in der trocknen Schwefelleber oder Hepar enthalten sey, und dafs im Uebrigen der Schwefel in derselben nicht mit dem Oxyd, sondern mit dem Metall verbunden sey.

Vorzugsweise zur Entscheidung dieser Frage auf experimentalem Wege wurden die eingehenden Untersuchungen Vauquelin's[1]) (1817), Gay-Lussac's[2]) (1811 und 1817), Berzelius[3]) (1821), Berthier's[4]) (1823) und Arfvedson's[5]) (1824) unternommen, Untersuchungen, welche — und unter ihnen vor Allen die von Berzelius — fast ausschliefslich das geliefert haben, was heute über diese Verbindungen als thatsächlich anerkannt wird.

Diese Arbeiten haben es aufser Zweifel gestellt, dafs der Schwefel sich auf den verschiedensten Wegen mit dem Alkali*metall* verbinden *kann*. Allein das, was Vauquelin und seine Nachfolger ursprünglich (im Gegensatz zu der Berthollet'schen Meinung) bewiesen wissen wollten, dafs er nämlich auch in der eigentlichen, *trocknen* Hepar sulfuris (d. i. in dem durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit

Ausdrücke wie »Sulfür« und »Sulfid.« Eine gleichmäfsige Bezeichnung ist wünschenswerth, und als solche empfiehlt sich wegen der Analogie mit »Oxyd« (besser »Oxid«) »Sulfid«. Im Folgenden ist daher dieser Ausdruck angewandt.

1) *Ann. de chim. et de phys. VI*, 5.

2) *Ann. de chimie LXXVIII*, 87 und *Ann. de chim. et de phys. VI*, 321.

3) *Kongl. Vetensk. Acad. Handl.* 1821, 145, die im Folgenden gegebenen Citate beziehen sich auf die franz. Uebersetzung in den *Ann. de chim. et de phys. XX*, 34, 113, 225.

4) *Ann. de chim. et de phys. XXII*, 225.

5) *Ibid. XXVII*, 177.

Oxyd, resp. Carbonat erhaltenen Product) als mit Metall verbunden anzunehmen sey, mit anderen Worten, dafs bereits das trockne Product ein einfaches Gemenge von Sulfid und Sulfat darstelle: dieſs ist, streng genommen, durch die geltend gemachten *experimentalen* Argumente nicht mit Evidenz entschieden — es sey denn, dafs man den Beweis finde in einem von Berzelius selbst beobachteten Umstand[1]), auf den er indessen in Bezug auf die Begründung seiner Ansicht kein Gewicht gelegt zu haben scheint, nämlich in dem, dafs die geschmolzene Hepar keineswegs eine homogene Masse bildet, sondern dafs das Verhältnifs zwischen Sulfat und Polysulfid — jedenfalls in Folge der Verschiedenheit der specifischen Gewichte beider in geschmolzenem Zustande — an verschiedenen Stellen (d. i. in den betreffenden Lösungen) ein verschiedenes ist.

Die quantitativen Bestimmungen Vauquelin's und besonders Berzelius' haben dann gezeigt, dafs in höherer Temperatur der Schwefel sich mit den alkalischen Oxyden oder Carbonaten nach folgenden allgemeinen Formeln zersetzt:

$$4R_2O + (3n+1)S = R_2SO_4 + 2R_2S_n$$
$$4R_2CO_3 + (3n+1)S = R_2SO_4 + 3R_2S_n + 4CO_2.$$

Bei niedrigen Temperaturen aber und auf nassem Wege überhaupt vollzieht sich nach Fordos und Gélis[2]) der Proceſs im Sinne folgender Gleichung

$$3R_2O + (2n+2)S = R_2S_2O_3 + 2R_2S_n. —$$

Was nach den beiden grofsen Arbeiten Berzelius' (die zweite vom Jahre 1825 betraf die Schwefelsalze) erschienen ist, hat den durch ihn geschaffenen Stand der Kenntnisse über die alkalischen Schwefelverbindungen nur selten berichtigt und verhältnifsmäfsig nur durch Weniges bereichert. Es gehören hierher die Arbeiten von Du Ménil[3]) (1824)

1) *Ann. de chim. et de phys.* XX, 49.
2) *Ann. de chim. et de phys.* (3). *XVIII*, 86.
3) Jahrb. der Chem. und Phys. v. Schweigger, *X*, 341.

Kircher[1]) (1839), H. Rose[2]) (1829 und 1842), Fritsche[3]) (1841 und 1843), Jemsen[4]) (1844), Fordos und Gélis[5]) (1846), Berthelot[6]) (1856), Al. Bauer[7]) (1858), Girard[8]) (1863), Pelouze[9]) (1866), Lüthe[10]) und Finger[11]) (1866).

Diese an sich interessanten Schwefelverbindungen haben, namentlich die Polysulfide, an Interesse gewonnen, seitdem den — wie man vermuthen sollte — analogen Sauerstoffverbindungen durch ihre Beziehung zu dem Ozon eine so vielseitige Aufmerksamkeit zu Theil geworden ist. Man könnte erwarten, dafs Aufschlüsse, welche über die Natur des Schwefels und dessen Verbindungen mit den Alkali- und Erdalkalimetallen gewonnen werden, dazu beitragen dürften, das Dunkel einigermaafsen zu lichten, welches die jedenfalls schwieriger zu erforschende Natur des Ozons und der Hyperoxyde — trotz der darauf bezüglichen, so überaus reichen Literatur — noch einhüllt.

Im Hinblick hierauf, und weil einige Bedenken gegen gewisse Angaben von Berzelius bestanden, habe ich meine früher begonnenen[12]) Untersuchungen in dieser Richtung fortgesetzt und erlaube mir — als weitere Beiträge zur Lösung der angedeuteten, allgemeineren Aufgabe — einige thatsächliche Ergebnisse, welche die Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen betreffen, mitzutheilen.

1) Ann. der Pharm. XXXI, 341.
2) Pogg. Ann. XVII, 324, und LV, 415, 533.
3) J. f. pract. Chem. XXIV, 460, und XXXII, 313.
4) Ibid. XXXIII, 336.
5) A. a. O.
6) *Ann. de chim. et de phys.* (3) *XLIX*, 430.
7) Sitzungsber. der Acad. d. Wiss. zu Wien *XXX*, 285.
8) *Compt. rend. LVI*, 797. Auch J. f. pract. Chem. XC, 51.
9) *Compt. rend. LXII*, 108, und *Ann. de chim. et de phys.* (4) *V*, 465.
10) Pogg. Ann. CXXVIII, 172.
11) *Ibid. CXXVIII*, 635.
12) Ueber die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden. Pogg. Ann. CXII. 193.
Ueber die Polysulfurete des Strontiums und Calciums. Pogg. Ann. CXVII, 58. Im Auszuge Berl. Acad. Ber. 1862, 320.

I. Auf trocknem Wege entstehende Sulfide.

Nach Berzelius bestehen vom Kalium bekanntlich 7 Schwefelungsstufen:

K_2S, K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5, K_2S_6, K_2S_7.

Jedoch ist er geneigt die Verbindungen K_2S_5 und K_2S_7 für Doppelverbindungen $[K_2S_2 + K_2S_3]$ und $[K_2S_3 + K_2S_4]$ zu halten.

Diese verschiedenen Schwefelungsstufen lassen sich nach ihm erstens dadurch herstellen, dafs man das Monosulfid oder auch das Monoxyd (Carbonat) mit so viel Schwefel zusammenschmilzt, als die darzustellende Stufe erfordert. Bei Anwendung von Oxyd entsteht dabei (nach den auf S. 382 gegebenen Formeln) Sulfat (oder bei niedriger Temperatur Hyposulfit), und man hat danach die erforderlichen Verhältnisse von Oxyd (Carbonat) und Schwefel zu berechnen.

Zweitens entstehen nach ihm gewisse Stufen bei Anwendung gewisser Körper zur Herstellung. So soll Kaliumsulfat in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff Tetrasulfid liefern, Kaliumcarbonat und Schwefelkohlenstoff Trisulfid, Kaliumsulfat und Schwefelwasserstoff die Verbindung K_4S_7, ein Gemenge von Tetrasulfid mit Schwefel und Schwefelwasserstoff soll die Stufe K_4S_5 geben, sulfathaltiges Pentasulfid (Hepar im Maximum, $K_2SO_4 + 3K_2S_5$) mit Schwefelwasserstoff endlich Tetrasulfid.

Berzelius hat den Einfluss, welchen die Temperatur auf die Entstehung oder die Beständigkeit einer Schwefelungsstufe ausübt, wohl gekannt. Im Allgemeinen scheint er ihr jedoch eine untergeordnete Rolle beigelegt zu haben. Ein Hauptgewicht aber legt er auf die Substanzen, deren er sich zur Darstellung bedient, und läfst die entstehende Schwefelungsstufe allein abhängig seyn von der Wahl dieser. In den meisten Fällen hat er es nicht für nöthig gehalten die Temperatur anzugeben, deren er sich bei der einen oder anderen Methode bediente.

Diejenigen Substanzen, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, welche Berzelius anwandte, um aus einem Salz des Alkalimetalls ein Polysulfid zu erhalten, haben

einen reducirenden Bestandtheil, welcher dem alkalischen Salz den Sauerstoff entzieht. Man sollte nun erwarten, dafs dabei an die Stelle des entzogenen Sauerstoffs Aequivalent für Aequivalent der Schwefel träte, welcher mit dem reducirenden Agens verbunden war, z. B.

$$K_2SO_4 + 2C\,S_2 = K_2S_5 + 2CO_2 \quad (I)$$

oder

$$K_2SO_4 + 4H_2S = K_2S_5 + 4H_2O \quad (II).$$

Dieſs ist aber nach Berzelius nicht der Fall, denn in (I) erhielt er nicht K_2S_5, sondern K_2S_4, was nur möglich war, wenn, wie er in der That beobachtete, freier Schwefel fortging. In (II) erhielt er ebenfalls nicht K_2S_5, sondern K_4S_7. In anderen Fällen entspricht das theoretisch zu erwartende Resultat dem von ihm gefundenen noch viel weniger.

Berzelius hielt in seinen Versuchen, auf welche sich seine Angaben stützen, dann die Entstehung eines Productes von bestimmter Zusammensetzung für vollzogen, wenn keine sichtbaren Anzeichen einer Reaction (Auftreten von Wasser, Entweichen von Schwefel) mehr bemerkt werden konnten. Ob man indessen berechtigt ist, die so erhaltenen Producte in allen Fällen für bestimmte chemische Verbindungen anzusehen, kann in Frage gestellt werden. Berzelius giebt im Allgemeinen aufser dem Aufhören einer sichtbaren Reactionserscheinung keine der Kennzeichen an, die man erwartet, um sich zu überzeugen, ob man es mit einer bestimmten chemischen Individualität zu thun habe; nur in einzelnen Fällen erwähnt er einen homogenen, in dünnen Schichten durchsichtigen oder durchscheinenden Körper vor sich gehabt zu haben. Wenn der Körper nach dem Aufhören jener beobachteten Reactionserscheinungen, bei der *von aufsen* zugeführten Temperatur beständig war, so wäre dieſs allerdings schon ein beachtenswerthes Anzeichen, dafs eine bestimmte chemische Verbindung vorläge. Allein es wäre nicht unmöglich, dafs während der Reaction, und zwar in Folge derselben, eine vorübergehende Erhöhung der Temperatur (Reactionswärme) eingetreten wäre, welche wohl eine Zersetzung der entstandenen — bei der von aufsen zu-

geführten Hitze beständigen — Verbindung einzuleiten, aber nicht völlig durchzuführen im Stande gewesen wäre. Anderweitige, in der Anwendung des einen oder des anderen Körpers zur Darstellung bedingte Umstände (gröfsere oder geringere Geschwindigkeit des Gasstroms, bedeutendere oder unbedeutendere Sättigung der Atmosphäre über dem Product mit Schwefeldämpfen u. a.) könnten wohl im Stande seyn, *theilweise* modificirend auf das Resultat einzuwirken.

Bei der Revision der hierher gehörigen Angaben wurden namentlich folgende Fragen in's Auge gefafst:

Hängt die Entstehung eines Productes von bestimmter Zusammensetzung von der Anwendung gewisser Substanzen zur Herstellung ab, oder können auch dieselben Substanzen in Folge der Abänderung anderweitiger Umstände ein anderes Resultat geben? welchen Einfluſs übt die Temperatur bei der Darstellung der Polysulfide aus? und lassen sich Schwefelungsstufen erzeugen, die als bestimmte chemische Verbindungen anzusehen sind?

1. Berzelius giebt an, dafs, wenn Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes Kaliumsulfat so lange geleitet werden, bis kein kohlensaures Gas mehr gebildet wird, *Tetrasulfid* entsteht[1]).

Wiederholungen dieses Versuchs in der Rothgluth ergaben niedrigere Schwefelungsstufen, annähernd K_4S_7. 1,541 Grm. Kaliumsulfat lieferten ein Product von 1,687 Grm.

2. Berzelius giebt an[2]): »*Dreifach*-Schwefelkalium wird in *reinem* Zustande erhalten, indem man so lange den Dampf von Schwefelkohlenstoff über glühendes, kohlensaures Kali leitet, als sich noch ein durch Abkühlung nicht condensirbares Gas entwickelt.« Hiermit steht eine andere Angabe[3]) von ihm in Widerspruch, wonach Schwefelkohlenstoffdampf mit gelinde glühendem Kaliumcarbonat, unter Entwicklung von Kohlensäure, ein Gemenge von 1 Aeq. Dreifach-Schwefelkalium mit 1 Aeq. Kohle — also *kein reines* Trisulfid —

1) Lehrb. V. Aufl. II, 77; *Ann. de chim. et de phys.* (2) XX, 43.
2) Lehrb. II, 76.
3) Gmelin's Handb. V. Aufl. I, 648.

giebt. Meine Versuche stimmen mit der letzteren Angabe überein.

3,270 Grm. Kaliumcarbonat lieferten ein Gemenge von Trisulfid und Kohle, welches 4,462 Grm. wog (berechnet 4,408 Grm.).

Der Verlauf des Processes läfst deutlich erkennen, dafs letzterer zwei Phasen durchläuft. Es bildet sich Anfangs Sulfocarbonat:

$$2K_2CO_3 + CS_2 = 2K_2CS_3 + 3CO_2 \quad (I),$$

ein leicht schmelzbarer, in der Hitze leichtflüssiger, klarer, rother Körper. Durch stärkeres Erhitzen zersetzt sich derselbe in Trisulfid und Kohle:

$$2K_2CS_3 = 2K_2S_3 + C_2 \quad (II),$$

welche Mischung ein schwarzes Aussehn hat und streng flüssig ist.

Es wäre nicht unmöglich bei Anwendung einer höheren Temperatur ein Resultat zu erhalten, welches der zuerst genannten Angabe Berzelius entspräche, etwa nach der Formel:

$$K_2CO_3 + 2CS_2 = K_2S_4 + 2CO \quad (III),$$

wobei das Anfangs gebildete Tetrasulfid durch die Hitze dann in Trisulfid übergeführt würde. Es gelang indessen nicht bei diesem Versuch eine höhere Temperatur anzuwenden, weil das Schäumen der Masse in diesem Fall so stark war, dafs bedeutende Verluste hätten entstehen müssen.

Nach (II) kann sich auf diesem Wege allerdings nur Trisulfid (neben Kohle) bilden. Wäre aber — nach (III) — dasselbe kohlefrei zu erhalten, so könnte es nur aus Tetrasulfid und zwar lediglich *in Folge des Einflusses der Temperatur* entstehen.

3. Nach Berzelius[1]) soll ein Polysulfid von der Zusammensetzung K_4S_7 entstehen, »wenn man über glühendes, schwefelsaures Kali so lange einen Strom von Schwefelwasserstoff leitet, als noch durch die gegenseitige Einwirkung des Gases und des Salzes Wasser gebildet wird.«

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurde zugleich

1) Lehrb. II, 79.

der Einfluſs festzustellen gesucht, den die Abänderung gewisser Umstände — höhere oder niedere Temperatur, schnellerer oder langsamerer Gasstrom — ausübt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

100 Gewichtstheile der angewandten Probe ergaben bei den verschiedenen Abänderungen Producte von folgenden Gewichten:

a) Bei Rothgluth und mäſsigem Strom: 109,17
b) Bei Rothgluth und stärkerem Strom: 107,98
c) Unter Rothgluth und bei mäſsigem Strom: 111,92 [1])
d) Bei Rothgluth und sehr starkem Strom: 99,74.

100 Th. Kaliumsulfat entsprechen aber berechnet:
100,00 Thln. $K_2 S_3$
109,17 » $K_4 S_7$
118,35 » $K_2 S_4$

Hieraus folgt, daſs bei Anwendung von Rothgluth und einem mäſsig starken Strom allerdings ein Product resultirt, welches, wie *a*) zeigt, genau der Zusammensetzung $K_4 S_7$ entspricht. Indessen beweist *c*), daſs nur die Erniedrigung der Temperatur, während die Stromstärke dieselbe bleibt, es veranlaſst, daſs die Masse nicht unbedeutend an Gewicht zunimmt, d. h. mehr Schwefel aufnimmt, dagegen *b*) und *d*), daſs ein starker Strom bei Rothgluth wieder Schwefel fortführt und das Sulfid auf $K_2 S_3$ reducirt.

Hiernach kann man wohl nicht das von Berzelius und auch von mir in *a*) erhaltene Product für eine bestimmte Schwefelungsstufe, oder auch nur für die Verbindung zweier einfacherer [$K_2 S_2 + K_2 S_5$] gelten lassen. Bei der von mir angewandten Temperatur hätte, wie sich aus dem Folgenden ergiebt, unter gewöhnlichen Umständen, ein Trisulfid erhalten werden müssen. Wenn anfänglich Sulfide von höherem Schwefelgehalt erhalten wurden, so erklärt sich dieſs daraus, daſs der übergeleitete Schwefelwasserstoff in seine Componenten in der Hitze gespalten wird und daſs sich daher über dem Sulfid fortwährend eine mit Schwefeldampf gesättigte Atmosphäre befindet, welche hindert, daſs dasselbe so viel Schwefel abgiebt, als es dieſs in einer schwefelfreien

1) In den Fällen *b*) und *c*) dauerte die Einwirkung nur kurze Zeit.

Atmosphäre thut, oder dann, wenn, wie in *d*), die Schwefeldämpfe schnell durch verstärkten Gasstrom fortgeführt werden.

Berzelius sieht das von ihm erhaltene Product von der Formel $K_4 S_7$ auch deshalb für eine bestimmte Schwefelungsstufe an, weil nach dem Aufhören der Reaction, d. i. nach Beendigung der Wasserbildung, auch die Verflüchtigung von Schwefel aufgehört habe, die Verbindung also beständig gewesen sey. Dafs kein Schwefel weiter auftrat, beweist, dafs Berzelius bei einer Temperatur operirte, welche nicht hinreichte, um den Schwefelwasserstoff in Wasserstoff und Schwefel zu zerlegen, bei einer Temperatur also, bei welcher, wie sich im Folgenden ergiebt, Tetrasulfid hätte erwartet werden sollen. Während der Reaction aber kam zu der von aufsen zugeführten Wärme auch noch die Reactionswärme und die hierdurch bedingte Temperaturerhöhung — so kann man erklären — veranlafste wohl eine Schwefelverflüchtigung, war aber nicht hinreichend, um ein ganzes Aequivalent auszutreiben. —

Bei Anwendung anderer von Berzelius angegebener Darstellungsmethoden wurden gleichfalls mehr oder weniger von den seinigen abweichende Resultate erhalten, je nachdem eine höhere oder niedrigere Temperatur angewendet wurde, so dafs der Einflufs der Temperatur ebenso wie die Unabhängigkeit des Resultates von der zur Herstellung verwendeten Substanzen aufser Zweifel gestellt erschien.

Es kam sodann darauf an zu ermitteln, ob und welche bestimmte Stufen bei bestimmten Temperaturen oder zwischen bestimmten Temperaturgränzen zu erhalten sind. Die desfallsigen Versuche wurden nicht an reinen Polysulfiden, sondern an den durch Zusammenschmelzen von Oxyd oder vielmehr Carbonat mit Schwefel entstehenden, also sulfathaltigen angestellt. Da es durch die quantitativen Bestimmungen Vauquelin's und Berzelius' bewiesen ist, dafs dabei immer genau der vierte Theil des Carbonates in Sulfat verwandelt wird, während die übrigen drei Viertel Polysulfid liefern, so konnte diese constante Verunreinigung in genaue

Rechnung gestellt werden. Das Zusammenschmelzen geschah zur Vermeidung von Verlusten in Folge der Gasentwicklung in einem möglichst grofsen Porcellantiegel (von nahe 275 CC. Inhalt) durch dessen durchbohrten Deckel während der Operation ein trockner Kohlensäurestrom in das Innere geführt wurde. Das Erhitzen innerhalb bestimmter Temperaturgränzen geschah so lange, bis ein constantes Gewicht erhalten war. Auf solche Weise wurden bei gleichen Temperaturen immer gleiche Resultate erhalten.

Bei einer Temperatur, welche die volle Flamme eines dreistrahligen Bunsen'schen Gasbrenners zu geben vermag (wobei der Boden des Tiegels *dunkelrothglühend* wird), ist die Kaliumverbindung so ein *Tetrasulfid*.

4. 6,905 Grm. Kaliumcarbonat ergaben eine Hepar von 9,925 Grm.

5. 6,92 Grm. desselben lieferten ein Product von 9,89 Grm.

100 Theile Kaliumcarbonat liefern

Berechnet für $K_2SO_4 + 3K_2S_4$	Gefunden sind	
	4	5
143,5 Thl.	143,7 Thl.	142,9 Thl.

Bei *heller Rothgluth*, erzeugt durch die volle Flamme eines starken, sechsstrahligen Gasgebläses, entsteht vom Kalium ein *Trisulfid*.

6. 6,93 Grm. Kaliumcarbonat lieferten eine Hepar von 8,78 Grm.

7. 6,96 Grm. desselben ergaben eine solche von 8,84 Grm.

100 Theile Kaliumcarbonat liefern

Berechnet für $K_2SO_4 + 3K_2S_3$	Gefunden sind	
	6	7
126,1 Thl.	126,7 Thl.	127,0 Thl.

Vom *Natrium* dagegen erhält man bei derjenigen Temperatur (dunkler Rothgluth), bei welcher das Kalium ein Tetrasulfid bildet, ein *Trisulfid*.

8. 10,527 Grm. Natriumcarbonat gaben ein Product von 14,224 Grm.

Berechnet für $Na_2SO_4 + 3Na_2S_3$	Gefunden
134,0 Thl.	135,1 Thl.

Aus den Zahlen, welche Vauquelin in einem Versuch[1]) erhielt, läfst sich berechnen, dafs das Tetrasulfid vom Natrium ebenfalls zu bestehen scheint. Vauquelin schmolz 5 Grm. Natriumcarbonat mit 5 Grm. Schwefel zusammen (Temperaturangabe fehlt). Es sublimirten 0,250 Grm. Schwefel ab, und 4,75 Grm. gingen in Verbindung.

Nach der Formel

$$4Na_2CO_3 + 13S = K_2SO_4 + 3K_2S_4 + 4CO_2$$

hätten 4,90 Grm. Schwefel in Verbindung bleiben müssen.

Hiernach kann es wohl nicht zweifelhaft seyn, dafs das Trisulfid und das Tetrasulfid bestimmte, auf trocknem Wege darstellbare Schweflungsstufen der Alkalimetalle, d. i. wirkliche, chemische Verbindungen sind — aufser dem Pentasulfid, dessen Existenz nach vielen, älteren Versuchen (vom Kalium wenigstens) nicht in Abrede gestellt werden kann. Das auf obigem Wege erhaltene, sulfathaltige Tertrasulfid des Kaliums ist ein schön rothbrauner Körper von nicht undeutlichem, krystallinischem Gefüge und homogenem Aussehen. Das Trisulfid hatte eine heller braune Farbe, aber ein deutlicher krystallinisches Gefüge. In Rissen der erstarrten Masse schienen sogar manchmal kleine prismatische Krystalle vorzukommen. Die Glasur des Porcellantiegels war in keinem Falle angegriffen.

Der genauen Untersuchung des Verhaltens der Hepar in höherer Temperatur bei Weifsgluth ist durch den Umstand eine Schranke gesetzt, dafs wir keine Gefäfse besitzen, welche dabei nicht angegriffen würden. Dafs das Trisulfid des Kaliums in der Weifsgluth Schwefel abgiebt, hat Berzelius nachgewiesen, dafs indessen dabei Disulfid entsteht, wie er aus einem Versuch[2]) schliefst, kann wohl nicht als mit Si-

1) *Ann. de chim. et de phys. VI*, 32.

2) *Ann. de chim. et de phys. XX*, 53.

cherheit festgestellt erachtet werden, da der dabei verwendete Platintiegel nicht unbedeutend angegriffen war[1]).

Noch weniger Wahrscheinlichkeit hat es, dafs die intermediären Stufen $K_4 S_7$ und $K_4 S_9$ als bestimmte Verbindungen bestehen. Durch Anwendung von Temperaturen, welche zwischen denjenigen lagen, bei denen ich bestimmte Stufen erhielt, gelang es mir nicht dieselben zu erzeugen. Auf den Wegen, welche Berzelius für deren Herstellung empfiehlt, erhielt ich Resultate, welche von den seinigen, je nachdem die Temperatur gewählt war, mehr oder weniger abwichen.

Somit sind als *auf trocknem Wege* darstellbare, bestimmte Schwefelungsstufen der Alkalimetalle nur anzusehen, aufser dem *Monosulfid*, das *Trisulfid* (beständig bei stärkerer Kirschrothgluth, um 900° C.), das *Tetrasulfid* (beständig bei dunkler Rothgluth, um 800° C.) und das *Pentasulfid* (beständig bei möglichst niedriger Temperatur, bis höchstens 600° C.).

Das *Tetra-* und *Pentasulfid* sind aber nur zu erhalten, wenn bei ihrer Darstellung ein Ueberschufs von Schwefel angewendet wird. Bei Gegenwart überschüssigen Carbonates entsteht schon bei den niedrigsten Temperaturen, welche weit unter derjenigen liegen, bei welcher unter gewöhnlichen Umständen das Tetrasulfid beständig ist, *Trisulfid*. Bei dem Versuch, durch welchen dieſs nachgewiesen wurde, wurde eine gewogene Menge Schwefel mit überschüssigem Kaliumcarbonat anfangs bei möglichst niedriger, dann bei allmählig gesteigerter Temperatur behandelt, und aus den zwischen verschiedenen Temperaturgränzen erhaltenen Gewichtsverlusten, herrührend von ausgetriebener Kohlensäure, auf die gebildete Stufe geschlossen.

1) Aus dem gefundenen Gewichtsverlust des letzteren berechnet sich, dafs etwa $\frac{1}{8}$ des gebildeten Kaliumdisulfides durch Platin zu Monosulfid reducirt seyn müfste (vorausgesetzt, dafs die Bildung von Disulfid wirklich stattgefunden hätte).

3 Grm. Schwefel trieben so aus:

bis zu 240° C.	1,121 Grm.	CO_2.
» » 400° C.	1,344 »	»
unter Rothgluth, bis zu 600°	1,478 »	»
bei dunkler Rothgluth, 700 bis 800° C.	1,620 »	»

Berechnet aber treiben 3 Grm. Schwefel aus:

bei der Bildung von Pentasulfid	1,031 Grm.	CO_2
» » » » » Tetrasulfid	1,269 »	»
» » » » » Trisulfid	1,650 »	»[1]).

Die Gegenwart überschüssigen Carbonates mufs daher die höheren Polysulfide disponiren einen Theil ihres Schwefels bedeutend leichter, als unter anderen Umständen, zu entlassen und in Trisulfid überzugehen.

Das Trisulfid aber zeigt unter den auf trocknem Wege entstehenden Polysulfiden des Kaliums eine gewisse Auszeichnung, was bemerkenswerth ist, da das Natrium sich gleich zu verhalten scheint, vom Barium aber diese höhere Schweflungsstufe die einzige ist, die dasselbe auf trocknem Wege bildet[2]).

II. Auf nassem Wege entstehende Sulfide.

1. Kaliummonosulfid.[3])

Man giebt allgemein an, gestützt auf Berzelius[4]), dafs das Monosulfid des Kaliums nicht krystallisire, dafs es vielmehr beim Abdampfen seiner Lösung einen Syrup bilde, in welcher Form es auch aus der concentrirten Lösung durch wasserfreien Alkohol abzuscheiden sey. Es krystallisirt aber wohl und zwar in schönen, grofsen Krystallen. Dieselben

1) Das Endergebnifs dieses Versuches steht im Einklang mit demjenigen eines früher von Berzelius angestellten (*Ann. de chim. et de phys.* XX, 51 ff.) Auch er erhielt bei dunkler Rothgluth, als er einen Ueberschufs von Carbonat anwandte, Trisulfid.

2) Siehe Pogg. Ann. CXII, 200.

3) Ich habe diesen Namen der Einfachheit wegen hier beibehalten, obgleich die Existenz von Monosulfiden auf nassem Wege zweifelhaft ist. Eine geeignetere Bezeichnung würde die schon von Anderen (Hitler) gebrauchte, Oxysulfhydrat, seyn.

4) Pogg. Ann. VI, 438; Anm. und Lehrb. II, 75.

sind vierseitige Prismen, durch verschiedene Flächen abgestumpft. Durch Vorherrschen einer Seite nehmen sie manchmal einen tafelartigen Habitus an. Ihre Form zu bestimmen war wegen ihrer Zerfliefslichkeit nicht möglich. Sie krystallisiren aus der auf gewöhnlichem Wege (durch halbe Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff) bereiteten Lösung beim Concentriren im Vacuum. Es ist dazu eine kühle Temperatur erforderlich, oder wenigstens günstig.

I. 1,661 Grm. mit Schwefelsäure zersetzt, lieferten 1,464 Grm. Sulfat.

II. 3,090 Grm. ebenso 2,716 Grm. Sulfat.

III. 2,078 Grm. gaben, mit Salzsäure zersetzt, 1,565 Grm. Chlorid.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
$1K_2S = 110$	55	55,04	55,53	55,05
$5H_2O = 90$	45	44,96	44,47	44,95 (Rest).
200	100	100,00	100,00	100,00

Die Zusammensetzung ist also

$$K_2S + 5H_2O \text{ oder } K_2H_2SO + 4H_2O$$

Für das krystallisirte Kaliumhydrat fand Walter[1]) die von mir[2]) neuerdings bestätigte Formel $K_2O + 5H_2O$ oder $K_2H_2O_2 + 4H_2O$. Vielleicht haben auch die prismatischen Nadeln, welche Finger[3]) unter gewissen Umständen aus Lösungen von Natriummonosulfid erhielt, die Zusammensetzung $Na_2S + 5H_2O$ oder $Na_2H_2SO + 4H_2O$.

1) Pogg. Ann. XXXIX, 192.

2) Ebendaselbst CXXXI, 147.

3) Ebendaselbst CXXVIII, 635. Finger folgerte aus seinen Analysen die Formel $Na_2S + 6H_2O$. Jedoch die von ihm selbst beobachtete Neigung dieser Krystalle, sich in die Quadratoktaëder von der Zusammensetzung $Na_2S + 9H_2O$ umzuwandeln, sowie der Umstand, dafs er zu seinen Analysen nur aufserordentlich geringe Mengen (50 und 20 Milligramm, wenn nämlich hier kein Druckfehler vorliegt) verwenden konte, lassen wohl eine geringe Aenderung der Formel aus Gründen der Analogie zu. Für das krystallisirte Natriumhydrat ist von Hermes allerdings eine nicht analoge Formel gefunden, nämlich $Na_2O + 7H_2O$ oder $Na_2H_2O_2 + 6H_2O$ (Pogg. Ann. CXIX, 170).

Das krystallisirte Kaliummonosulfid verwittert im Vacuum, wobei eine Verbindung von der Formel

$$K_2S + 2H_2O \text{ oder } K_2H_2SO + H_2O$$

zurückbleibt[1]).

1,544 Grm. durch und durch verwitterter Krystalle, durch Chlor analysirt[2]), gaben 0,017 Grm. freien Schwefel, 2,245 Grm. Bariumsulfat und 1,797 Grm. Kaliumsulfat.

		Berechnet	Gefunden
2K	= 78	53,4	52,2
1S	= 32	21,9	21,1
$2H_2O$	= 36	24,6	26,7 (Rest)
	146	100,0	100,0

Mit demselben Wassergehalt bleibt das Monosulfid, wie ein approximativer Versuch zeigte, beim Erhitzen bis zu 150° C. zurück.

Das Verhalten in höherer Temperatur zu studiren ist nicht möglich, weil alle zur Verfügung stehenden Gefäfse dabei angegriffen werden. Beim Erhitzen bis zur Rothgluth in einer Kugelröhre im Wasserstoffstrom verloren 2,084 Grm. 0,907 Grm. oder 43,5 Proc. an Gewicht (wobei kein Schwefelwasserstoff entwich). Hätten die Krystalle ihr sämmtliches Wasser verloren, so entspräche dieſs einem Verlust von 45 Proc. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dafs das Sulfid das letzte oder die letzten Aequivalente Wasser lediglich unter Einfluſs der Hitze verliert. Das Glas erschien in dem eben angeführten Versuch so sehr angegriffen, dafs man wohl annehmen konnte, die ganze Masse des Sulfids habe an der Zersetzung des Glases Theil genommen. Da es nach den Versuchen von Berzelius[3]) und Pelouze[4]) wahrscheinlich ist, dafs Sulfide als solche Bestandtheile des Glases seyn können, so ist es denkbar, dafs das letzte Aequi-

1) Das krystallisirte Kaliumhydrat verliert dagegen beim Verwittern im Vacuum nur 2 Aequivalente Krystallwasser, verhält sich also nicht dem Sulfid analog (siehe Pogg. Ann. CXXXI, 147).

2) Siehe die Bemerkungen Pogg. Ann. CXII, 205.

3) Lehrb. II, 81.

4) *Ann. de chim. et de phys.* (4), *V*, 465.

valent Wasser von dem Sulfid allein in Folge der Einwirkung der Kieselsäure des Glases getrennt wäre, nicht aber in Folge der Hitze. In diesem Falle würde das Verhalten des Kaliumsulfidhydrats bei erhöhter Temperatur nicht von demjenigen des Oxydhydrats und des Sulfhydrats (s. i. Folg.) abweichen.

2. Kaliumsulfhydrat.

Der Unterschied zwischen Sulfid und Sulfhydrat wurde zuerst von Gay-Lussac[1]) constatirt. Er sowohl wie Berzelius[2]) meinte, dafs Lösungen des Kaliumsulfhydrats sich beim Kochen nicht zersetzten. Letzterer empfiehlt dieselben durch Kochen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff zu befreien; nach ihm sollen sie sich sogar unzersetzt eindampfen lassen und grofse farblose 4- oder 6seitige Prismen mit 4- oder 6seitiger Zuspitzung liefern, die er für krystallisirtes Sulfhydrat hält.

Nach älteren Angaben von Thénard[3]) dagegen zersetzt sich das Sulfhydrat bei Kochtemperatur.

Zur Lösung dieses Widerspruchs wurde eine reine Kalilauge, welche 8,487 Grm. Kaliumhydrat (titrirt) enthielt, zuerst mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt, dann etwa 1½ Stunde im Sieden erhalten, darauf mit Schwefelsäure zersetzt, und der ausgetriebene Schwefelwasserstoff in einer Bleilösung aufgefangen — welche Operationen sämmtlich unter vollkommenem Abschlufs der Luft, in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurden. Das erhaltene Schwefelblei wog 20,910 Grm. = 2,973 Grm. H_2S. Hieraus berechnet sich, dafs keineswegs auf 1 Aequivalent Kaliumhydrat 2 Aequivalente Schwefelwasserstoff vorhanden waren, wie es die Zusammensetzung des Sulfhydrats erfordert, sondern nur 1,16 Aequivalent, dafs also das Sulfhydrat durch das 1½ stündige Kochen zum gröfsten Theil in Sulfidhydrat übergeführt war.

1) *Ann. de chim. et de phys.* (2), *XIV*, 363.
2) Lehrb. III, 196 ff. V. Aufl.
3) *Ann. de chimie LXXXIII*, 133. 1812.

Es ist wahrscheinlich, dafs hierbei nicht nur Sulfidhydrat (oder Oxysulfhydrat) gebildet wird, sondern dafs die Zersetzung weitergeht. Vollkommen von Sulfhydrat freie Lösungen des sogenannten Monosulfids nicht nur, sondern auch solche, welche daneben noch freies Oxydhydrat enthalten, entlassen beim Kochen, wenngleich langsam und schwierig, fortdauernd Schwefelwasserstoff, so dafs man annehmen kann, dafs durch genügend fortgesetzte Einwirkung der Siedehitze alles Sulfhydrat, resp. Sulfidhydrat oder Oxysulfhydrat in Oxydhydrat übergeführt werden kann:

$$K_2 H_2 S_2 + 2 H_2 O = K_2 H_2 O_2 + 2 H_2 S.$$

Die erwähnten prismatischen Krystalle, welche Berzelius für Sulfhydrat angesprochen, welche er aber nicht analysirt zu haben scheint[1]), sind wohl, ihrer Form nach zu urtheilen, nur krystallisirtes Monosulfid gewesen. Wenn er, wie man annehmen kann, mit ihnen Reactionen des Sulfhydrats erhalten hat, so ist zu bedenken, dafs dieselben auch von anhängender, schwer zu entfernender, sulfhydrathaltiger Mutterlauge herrühren konnten.

Gleichwohl krystallisirt das Sulfhydrat beim Eindampfen seiner concentrirten, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigten[2]) Lösungen im Vacuum[3]), bildet aber keine

1) Weder in der Abhandlung vom Jahre 1821 noch in der vom Jahre 1825 ist eine Analyse dieser Krystalle angeführt.

2) Um concentrirte Lösungen so weit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, dafs Magnesiumsulfat keinen Niederschlag mehr erzeugt, dafs sie also frei von Sulfid sind, dazu ist ein mehrtägiges Durchleiten desselben erforderlich.

3) Dafs bei Berzelius in gewissen Fällen Lösungen von stark hygroscopischen Schwefelverbindungen im Vacuum nicht krystallisiren wollten, wird wohl seinen Grund darin haben, dafs er dabei als wasserabsorbirende Substanz geglühte Pottasche anwandte. Die Wasser anziehende Kraft derselben reicht nicht aus, um den concentrirten Lösungen jener Wasser zu entziehen. Die Wasserabsorptionskraft des Chlorcalciums aber ist überwiegend genug, um ein Krystallisiren solcher Lösungen zu veranlassen. Darum wurde letzteres angewandt zur Absorption des Schwefelwasserstoffs aber, der sich aus allen sulfidhaltigen, noch mehr aus den

prismatische, sondern rhomboëdrische Formen. Es wurden wohlausgebildete, farblose und durchsichtige Krystalle bis zu 1 Centimeter Kantenlänge erhalten. Sie werden oft tafelartig; andere als Rhomboëderflächen wurden an ihnen nicht bemerkt; wenn die Krystalle gut getrocknet sind, sind die Flächen sehr glänzend. Die Verbindung ist sehr zerfliefslich. Im Vacuum und beim Erhitzen bis zu etwa 170° C. bleiben sie unverändert. Zwischen 175° und 200° C. aber entlassen sie ihre Krystallwasser, wobei eine sehr geringe Menge Schwefelwasserstoff mit entweicht; sie behalten dabei Form und Glanz, wurden aber opak. Das zurückbleibende wasserfreie Sulfhydrat schmilzt in dunkler Rothgluth zu einer beweglichen, gelblichen Flüssigkeit, die wahrscheinlich bei einem reinen Product farblos ist, sich jedoch bei fortgesetztem Erhitzen immer dunkler roth färbt; beim Erkalten erstarrt sie zu einem mehr oder weniger fleischroth gefärbten Kuchen von ausgezeichnet krystallinischer Struktur. Die Lösungen des Sulfhydrats reagiren auf Lackmus basisch; sie wirken sehr wenig ätzend, so dafs man beispielsweise seine Krystalle wohl noch auf Fliefspapier von der Mutterlauge befreien kann, was beim Sulfidhydrat und noch weniger beim Oxydhydrat thunlich ist.

I. 0,600 Grm., in einer Kugelröhre unter Wasserstoff bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt, erlitten einen Gewichtsverlust von 0,068 Grm.

II. 0,747 Grm., mit Salzsäure zersetzt, gaben 0,716 Grm. Chlorkalium.

III. 0,722 Grm., durch Chlor analysirt, lieferten 0,003 Grm. freien Schwefel, 2,056 Grm. Bariumsulfat und 0,798 Grm. Kaliumsulfat.

sulfhydrathaltigen Lösungen im Vacuum entwickelt, wurde ein besonderes Schälchen mit festem Kaliumhydrat mit hingestellt. Concentrirte Schwefelsäure ist für die Wasserabsorption im vorliegenden Falle unbrauchbar, weil sie den Schwefelwasserstoff zerlegt und mit dem frei werdenden Schwefel schweflige Säure erzeugt, welche die Sulfide oder Sulfhydratlösungen zersetzt.

		Berechnet	Gefunden		
			I.	II.	III.
2K	= 78	48,2	—	50,2	49,5
2H	= 2	1,2	—	—	—
2S	= 64	39,5	—	—	39,5
$1H_2O$	= 18	11,1	11,3	—	—
	162	100,00.			

Die Formel ist daher

$$K_2H_2S_2 + H_2O$$

Das Sulfidhydrat des Kaliums bleibt beim Verwittern im Vacuum mit gleichem Wassergehalt zurück, wenn man es als Oxysulfhydrat ansieht. Von den Oxydhydraten der Alkalimetalle scheinen keine Verbindungen von analoger Constitution zu bestehen. Wohl aber bleibt das Bariumhydrat nach J. D. Smith[1]), bei 100° C. erhitzt, mit demselben Wassergehalt zurück. Wir haben so folgende, analoge Formeln:

$$K_2H_2S_2 + H_2O$$
$$K_2H_2SO + H_2O$$
$$BaH_2O_2 + H_2O.$$

Das Sulfhydrat des Kaliums scheint sich nicht in dem Verhältnifs mit Wasser zu verbinden, in welchem sich das Oxyd- und Sulfidhydrat verbinden. Es scheidet sich zwar beim Abkühlen seiner concentrirten Lösungen krystallisirt aus; aber selbst bei Temperaturen bis unter — 20° C. erhält man keine anderen, als die im Vorhergehenden beschriebenen, rhomboëdrischen Krystalle.

Die im Folgenden beschriebenen *Polysulfide* wurden aus sehr sorgfältig, mit vollkommen reinen Substanzen und unter Abschlufs der Luft bereiteten Lösungen, sey es von Monosulfid, sey es von Sulfhydrat durch Kochen mit gewaschenen Schwefelblumen erhalten. Wenn es sich darum handelte Monosulfid und Schwefel in einem bestimmten Verhältnifs anzuwenden, so wurde ein entsprechendes Volumen einer titrirten Alkalilösung abgemessen, daraus das

1) *The Lond. and Edinb. Mag. and J. of Science IX.* 87.

Monosulfid oder Sulfhydrat dargestellt, und die erforderliche, gewogene Schwefelmenge durch Kochen gelöst. Im Allgemeinen wurde letzteres nur so lange unterhalten, bis die Lösung vollzogen war.

3. Kaliumtetrasulfid.

Das Kaliumtetrasulfid ist im Stande, sich in zwei bestimmten Verhältnissen mit Wasser zu verbinden.

a) $K_2S_4 + 2H_2O$.

Mit 2 Aequivalenten Wasser krystallisirt es im Vacuum aus Lösungen, in welchen Monosulfid und Schwefel in dem entsprechenden Verhältnifs zusammengebracht sind, in voluminösen Aggregaten. Man läfst die syrupdicke Mutterlauge abtropfen und erhält die Krystalle nach dem Trocknen im Vacuum auf einem porösen Stein vollkommen rein.

1,267 Grm. lieferten durch Analyse mit Chlor 0,008 Grm. freien Schwefel, 4,708 Grm. Bariumsulfat und 0,918 Grm. Kaliumsulfat.

		Berechnet	Gefunden
2K	= 78	32,2	32,5
4S	= 128	52,9	51,8
$2H_2O$	= 36	14,9	15,7 (Rest)
	242	100,0	100,0

Die Formel ist daher

$$K_2S_4 + 2H_2O.$$

Die aus dünnen, orangenrothen Blättchen bestehenden Krystallaggregate sind in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich und höchst hygroscopisch. Im Glaskölbchen erhitzt, schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und entlassen dieses theilweise; bei höherer Temperatur entweicht Schwefelwasserstoff und Schwefel; der Rückstand fliefst dann dunkelbraun, kalt ist derselbe braun.

b) $K_2S_4 + 8H_2O$.

Mit 8 Aequivalenten Wasser wird das Tetrasulfid durch Alkohol von 90 Proc. Tr. nicht nur aus seinen concentrirten Lösungen, sondern auch aus denjenigen des Pentasulfids, als ein bräunlich rothes Oel abgeschieden. Durch absoluten

Alkohol wird demselben Wasser entzogen und dadurch der Entstehung prismatischer, am Ende zugeschärfter Krystalle Gelegenheit gegeben, welche wohl dieselbe Zusammensetzung, wie die im Vacuum krystallisirten haben.

I. 4,749 Grm. des Oels, aus einer Lösung von Tetrasulfid erhalten, gaben mit Chlor analysirt, 0,451 Grm. freien Schwefel, 9,204 Grm. Bariumsulfat und 2,405 Grm. Kaliumsulfat.

II. 7,663 Grm., auf gleiche Weise jedoch bei einer neuen Darstellung erhalten, lieferten, mit Schwefelsäure zersetzt, nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs durch Kochen, 2,014 Grm. freien Schwefel und 3,851 Grm. Kaliumsulfat = 1,726 Grm. K = 0,708 Grm. S; im Ganzen waren daher 2,722 Grm. Schwefel vorhanden.

III. 7,410 Grm. aus einer Lösung von Pentasulfid erhalten, lieferten, mit Salzsäure zersetzt, 1,990 Grm. freien Schwefel und 3,175 Grm. Chlorkalium = 1,666 Grm. Kalium; letztere entsprechen 0,683 Grm. Schwefel, im Schwefelwasserstoff verflüchtigt.

IV. 8,920 Grm., ebenfalls aus Pentasulfidlösung erhalten, auf gleiche Weise analysirt, gaben 2,484 Grm. Schwefel und 3,892 Grm. Chlorkalium = 2,042 Grm. K = 0,838 Grm. S.

		Berechnet	Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	
$2K$	= 78	22,3	22,7	22,5	22,4	22,9	
$4S$	= 128	36,6	36,2	35,5	36,1	37,2	
$8H_2O$	= 144	41,1	41,1	42,0	41,5	39,9	(Rest)
	350	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.	

Also wird aus einer Lösung sowohl des Tetrasulfids, als des Pentasulfids durch Alkohol von 90 Proc. Tr. *Tetrasulfid* von der Zusammensetzung

$$K_2S_4 + 8H_2O$$

abgeschieden. Entsteht es aus Pentasulfid, so wird aus diesem ein Aequivalent Schwefel ausgeschieden, der sich dabei in dem von Alkohol in Lösung erhaltenen Polysulfid auflöst, damit eine in diesem Lösungsmittel, wie es scheint, beständige, höhere Schweflungsstufe bildend.

Hieraus folgt, dafs auch beim Kalium das Tetrasulfid die ausgezeichnetste der auf nassem Wege entstehenden, höheren Schwefelungsstufen ist, dafs also das Kalium, ebenso wie das Natrium (s. i. Folg.) sich in dieser Beziehung ganz gleich dem Barium und Strontium verhält[1]).

4. Kaliumpentasulfid.

Es liegt in den mir bekannten, früheren Arbeiten kein strenger, analytischer Beweis vor, dafs die auf nassem Wege darstellbare, höchste Schwefelungsstufe des Kaliums wirklich Pentasulfid ist. Da man (Berzelius) unzweifelhaft festgestellt hatte, dafs die höchste, auf trocknem Wege entstehende Stufe das Pentasulfid sey, und da man fand, dafs sich dasselbe ohne Schwefelabscheidung in Wasser löste, so nahm man als selbstverständlich an, dafs dieselbe Stufe auf rein nassem Wege sich erzeuge. Es sind analytisch nur untersucht die Lösungen, welche entstehen, wenn Kaliumhydrat mit überschüssigem Schwefel gekocht wird, und man scheint sich hier darauf beschränkt zu haben, das Verhältnifs zu bestimmen, in welchem Hyposulfit und Polysulfid vorhanden sind, ohne den Schwefelgehalt des letzteren genauer festzustellen. Fordos und Gélis[2]) haben das früher von Berzelius erhaltene Resultat berichtigt und gezeigt, dafs eine solche Lösung — die sogenannte Hepar auf nassem Wege — auf 1 Aequivalent Hyposulfit 2 Aequivalente Polysulfid enthält.

Die von mir angestellten Versuche, deren Zweck war, festzustellen, welche Stufe in reinen, hyposulfit- und sulfatfreien, mit Schwefel gesättigten Lösungen von Polysulfid vorkommt, ergaben keine scharfen Resultate und zwar in Folge des zuerst von Fordos und Gélis, später von Girard bestätigten Umstandes, dafs das Polysulfid beim Kochen seiner Lösung sich allmählig mit Wasser zersetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Hyposulfit:

1) Pogg. Ann. CXII, 245 und CXVII, 69.
2) A. a. O.

$K_2 S_5 + 3H_2 O = K_2 S_2 O_3 + 3H_2 S$ [1])

Die Lösungen wurden immer dargestellt, indem frischbereitetes Monosulfid oder Sulfhydrat mit überschüssigem Schwefel gekocht wurde. Um nun gewifs zu seyn, dafs die Sättigung der Lösung mit Schwefel vollzogen sey, mufste das Kochen eine Zeitlang unterhalten werden; je länger diefs aber fortgesetzt wurde, desto mehr lief man Gefahr das gebildete Polysulfid theilweise wieder zu zersetzen, und es war aus Mangel an sichtbaren Kennzeichen aufserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich, den Punkt zu treffen, wo das höchste Polysulfid gebildet, aber noch nicht oder erst unbedeutend zersetzt war.

I. Eine durch möglichst kurzes Kochen mit überschüssigem Schwefel erhaltene Lösung von Kaliumsulfid durch Salzsäure zersetzt, ergab 5,457 Grm. freien Schwefel und 6,674 Grm. K Cl = 3,502 Grm. K = 1,436 Grm. S.

II. Eine ebensolche Lösung ergab nach ¾stündigem Kochen, mit Salzsäure zersetzt, 2,059 Grm. S und 2,762 Grm. K Cl = 1,448 Grm. K = 0,594 Grm. S.

Gefunden in I.,	verhält sich	K : S =	1 : 1,967
» » II.	» »	K : S =	1 : 1,833
Berechnet für $K_2 S_5$	» »	K : S =	1 : 2,051
» » $K_2 S_4$	» »	K : S =	1 : 1,641

Das Pentasulfid bildet sich auch, wenn überschüssiger Schwefel auf Lösungen des Monosulfids in der Kälte einwirkt, jedoch erst nach längerer Zeit. Eine Lösung, welche 8 Tage unter öfterem Umschütteln gestanden hatte, enthielt auf 1 Aequivalent Kalium 4,6 Aequivalent Schwefel, nach weiteren 14 Tagen aber 4,8 Aequivalent des letzteren.

Es kann daher wohl nicht zweifelhaft seyn, dafs auch die auf rein nassem Wege — d. i. in wäfsriger Lösung — darstellbare, höchste Schwefelungsstufe des Kaliums Penta-

1) Fordos und Gélis sowohl wie Girard waren der Ansicht, dafs der Effekt auf andere Weise zu erklären sey, nämlich durch Zersetzung des Wassers mittelst freien Schwefels (wie kann hier der Schwefel frei seyn?). Es ist aber aus einem an einem anderen Orte zu erörternden Grunde vorzuziehen, den Procefs so zu erklären, wie es obige Gleichung darstellt.

sulfid ist; es in reinem Zustande zu erhalten ist jedoch schwierig.

Das Pentasulfid des Kaliums vermag beim Kochen seiner wäfsrigen Lösung mit Schwefel von diesem noch aufzulösen, ein Verhalten, welches schon Berzelius[1]) erkannt hat und welches ich auch am Bariumpentasulfid[2]) beobachtet habe. Dieser Schwefel schlägt sich beim Erkalten als ein Pulver nieder, das sich unter dem Mikroskop als aus octaëdrischen Kryställchen bestehend erweist, die in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Berzelius meinte, dafs diese Schwefelabscheidung, wenigstens theilweise, durch den Einfluſs der Luft veranlafst werde. Da jedoch das Phänomen bei Abschluſs der Luft in gleicher Weise eintritt, und da der so ausgeschiedene Schwefel durch erneutes Kochen wieder gelöst wird, so muſs man die Erscheinung als eine einfache, lediglich unter dem Einfluſs der Temperaturerniedrigung erfolgende Abscheidung aus der Lösung ansehen.

5. Natriumtetrasulfid.

Eine reine, durch kurzes Kochen mit Schwefel gesättigte Lösung von Natriumpolysulfid wurde im Vacuum bis zur Syrupsconsistenz eingeengt. Ein Theil des Syrups wurde abgegossen und mit absolutem Alkohol vermischt, worauf nach etwa achtstündigem Stehen in mäfsig kühler Temperatur eine groſse Menge hellgelber Warzen auskrystallisirten. Der Rest des Syrups wurde in das Vacuum zurückgebracht[3]).

Die hellgelben Warzen wurden mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether gewaschen und unter letzterem aufbewahrt. Zur Analyse wurden die Proben herausgenommen, schnell zwischen Fliefspapier abgepreſst und dann noch kurze Zeit in einer trocknen Wasserstoffatmosphäre vom anhängenden Aether befreit.

1) *Ann. de chim. et de phys.* (2) XX, 117.
2) Pogg. Ann. CXII, 246.
3) Siehe Natriumpentasulfid.

I. 1,538 Grm. mit Chlor analysirt, gaben 4,977 Grm. Bariumsulfat und 0,742 Grm. Natriumsulfat.

II. 1,489 Grm. gaben ebenso 0,008 Grm. freien Schwefel, 4,745 Grm. Bariumsulfat und 0,724 Grm. Natriumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$2Na = 46$	16,3	15,6	15,8
$4S = 128$	45,4	44,5	44,5
$6H_2O = 108$	38,3	—	—
	100,0.		

Die Verbindung ist daher

$$Na_2S_4 + 6H_2O.$$

Die Warzen sind Aggregate hellgelber, glänzender Krystallblättchen. Sie schmelzen schon bei etwa 25° C. zu einem rothen, klaren Syrup von weit dunklerer Farbe, als die Blättchen selbst besitzen. Sie entlassen, wie ein approximativer Versuch zeigte, bei 100° bis 120°, 4 Aequivalente Wasser, so dafs also ein Tetrasulfid mit demselben Wassergehalt zurückbleibt, welchen das krystallisirte Kaliumtetrasulfid besitzt. Bei höherer Temperatur wird die durch Abgabe der 4 Aeq. Wasser festgewordene Masse wieder flüssig und entläfst unter Aufkochen wiederum Wasser und viel Schwefelwasserstoff; beim Glühen schmilzt sie unter Abgabe von Schwefel und Schwefelwasserstoff zu einer zähen, schwarzen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer gelblich rothen Substanz erhärtet. Dieser Rückstand enthält dann neben Polysulfid Sulfat.

Die Krystalle sind aufserordentlich hygroskopisch, lösen sich in Wasser leicht unter Kälteerzeugung, schwierig in absolutem Alkohol; aus alkoholischer Lösung werden sie durch Aether ausgeschieden.

Als Vauquelin[1]) eine auf trocknem Wege bereitete, der Rechnung nach Natriumtetrasulfid enthaltende Hepar in absolutem Alkohol löste, so bemerkte er nach längerem Stehen die Bildung zu Bündeln vereinigter, gelber, nadelförmiger Krystalle. Da er dieselben nicht weiter untersucht

1) *Ann. de chim. et de phys.* (2) *VI.* 34.

hat, so bleibt es zweifelhaft, ob dies dieselbe Verbindung war, wie die eben beschriebene.

6. Natriumpentasulfid.

Der Rest des Syrups, aus dessen einem Theil durch absolutem Alkohol die im Vorhergehenden beschriebene Verbindung erhalten war, war eine gesättigte Lösung von Pentasulfid, aus der sich bei kühlerer Temperatur im Vacuum schöne, grofse Nieren ausschieden.

1,269 Grm. derselben, mit Chlor analysirt, gaben 4,551 Grm. Bariumsulfat und 0,580 Grm. Natriumsulfat.

		Berechnet	Gefunden
$2Na$	= 46	14,6	14,8
$5S$	= 160	50,9	49,4
$6H_2O$	= 108	34,5	—
	314	100,0.	

Hiernach scheint es, dafs man ein aus Lösungen krystallisirtes Pentasulfid vor sich habe. Da indessen aus derselben Lösung, in der sich die Nieren von dieser Zusammensetzung gebildet hatten, durch Alkohol nicht Pentasulfid, sondern Tetrasulfid, und zwar mit demselben Wassergehalt sich ausgeschieden hatte, so könnte man aus Gründen der Analogie — in Rücksicht auf das Verhalten der Pentasulfide der Erdalkalimetalle — annehmen, dafs diese Nieren weiter Nichts seyen, als eine Mischung von krystallisirtem Tetrasulfid mit einem Aequivalent Schwefel, und dafs also auch die Lösungen des Natriumpentasulfides beim Abdampfen in Tetrasulfid und freien Schwefel zerfallen. Während man sich beim Bariumpentasulfid von dieser Zersetzung durch den blofsen Augenschein überzeugen und beim Strontiumpentasulfid [1]) dieselbe durch das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff aufser Zweifel stellen kann, bietet die experimentale Bestätigung eines analogen Verhaltens bei der Natriumverbindung Schwierigkeiten. Denn auf die derben Stücke derselben würde der zur Ausziehung des

1) Pogg. Ann. CXVII, 69 ff. Hier lag allerdings nicht das mit 6 Aeq., sondern das mit 2 Aeq. Wasser verbundene Tetrasulfid vor.

freien Schwefels zu verwendende Schwefelkohlenstoff nur oberflächlich einwirken können; einem Zerkleinern der Stücke aber setzt sowohl die hygroskopische Beschaffenheit derselben, als ihre Leichtschmelzbarkeit Hindernisse entgegen. Es mufs daher vor der Hand unentschieden bleiben, ob (wasserhaltiges) krystallisirtes Natriumpentasulfid besteht — wofür allerdings das homogene Aussehen der Nieren spricht — oder nicht.

Auf die rationelle Zusammensetzung der Polysulfide hoffe ich an einem anderen Orte zurückzukommen. Es sey hier nur bemerkt, dafs ich, so lange ich mich mit dem Studium dieser Verbindungen beschäftige, der Ueberzeugung gewesen bin, dafs dieselben wahre Salze darstellen, analog denjenigen, welche einige Säuren des Schwefels zu bilden vermögen, Salze, in denen der Schwefel die Rolle des Sauerstoffs in den Sulfaten, Sulfiten oder Hyposulfiten spielt. Ich habe es bisher unterlassen mich öffentlich über diese Anschauungsweise auszusprechen, weil es mir nöthig schien noch Beweis liefernde Thatsachen zu sammeln. Unterdessen hat sich Hiller[1]) einer gleichen Betrachtungsweise bedient und als Grund dafür angeführt, dafs die Schwefelmetalle unter geeigneten Bedingungen im Stande seyen sich einerseits mit 4 Mischungsgewichten Sauerstoff, andererseits mit ebenso viel Schwefel zu vereinigen; da im ersteren Falle Sulfate entständen, so müfsten im letzteren sich analoge Körper bilden, in denen der Schwefel die Functionen des Sauerstoffs im Sulfat übernommen habe. Diese einzelne Analogie erscheint aber wohl nicht hinreichend, um die Betrachtungsweise allseitig zu rechtfertigen.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau,
im December 1866.

1) Lehrbuch der Chemie von Ferd. Hiller, Leipzig 1863, S. 179. Auch Odling (Uebersetzung des Handbuchs von Oppenheim, 1865, I, Bd. S. 160 f.) macht auf den Umstand aufmerksam, dafs das Pentasulfid eben so viel Atome Schwefel besitze, als das Sulfat oder Hyposulfit Schwefel und Sauerstoff in Summa.

IV. *Ueber die mechanische Energie der chemischen Verbindungen;* *von H. W. Schröder van der Kolk.*

(Schluſs von S. 298.)

IV. Verbrennung.

Die gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen können folgendermafsen definirt werden. Die Verbrennung ist eine bei Erwärmung stattfindende chemische Wirkung, welche eine zur Fortsetzung der einmal eingeleiteten Wirkung hinreichende Wärmemenge entwickelt.

Demzufolge können die Gase *C* niemals mittelst Verbrennung erzeugt werden. Da Weiterbildung mittelst Verbrennung unmöglich ist, wenn das Gas sich nicht bei einfacher Erhitzung bilden kann, so ist auch die Bildung der Gase *B* unmöglich. Nur die Gase *A* können bei Verbrennung erzeugt werden; da indefs auch hier der Bedingung genügt werden mufs, dafs die entwickelte Wärme zur weiteren Verbrennung hinreiche, findet diefs auch nicht bei allen Gasen *A* statt. Im Allgemeinen fällt es mit der explosiven Verbindung mittelst des elektrischen Funkens zusammen. So z. B. bei der Bildung von HO, CO_2, ClH usw.

Das Nämliche findet statt bei zusammengesetzten Gasen. So verbrennt SH in der Luft zu HO und SO_2; bei der Bildung letztgenannter Gase entwickeln sich 29413 und 35520 Calorien per Aequivalent, indem bei der Zerlegung von SH eine viel geringere Wärmemenge absorbirt wird. Cyan verbrennt in NO zu CO_2. Die hier entwickelte Wärme ist eine Dreifache, da die Bildung von CO_2, sowie die Zersetzung von C_2N und NO Wärme entwickelt.

Da die Verbrennung auch in diesem Falle obengenannten Bedingungen genügen mufs, so lassen sich *a priori* viele Fälle angeben, wo Verbrennung unmöglich ist.

So entwickeln z. B. die folgenden H-haltigen Gase die nebenstehenden Verbindungswärmen pro Aeq. H = 1 Grm.,

wobei eine absorbirte Wärmemenge als negativ bezeichnet wird. Die zweite Reihe bezieht sich auf ein Aequivalent O oder 8 Grm.

OH	29413	HO	29413
ClH	23783	$\frac{1}{2}(CO_2)$	$24240 = \frac{48480}{2}$
BrH	9322	$\frac{1}{2}(SO_2)$	$17760 = \frac{35520}{2}$
$\frac{1}{3}(NH_3)$	$7573{,}4 = \frac{22728}{3}$	CO	14838
$\frac{1}{4}(C_2H_4)$	$5500 = \frac{22000}{4}$	ClO	−7370
SH	2741	NO	−8724
$\frac{1}{4}(C_4H_4)$	$-2000 = \frac{-8000}{4}$		
JdH	−3606.		

Jedes untenstehende Gas kann unmöglich mittelst Verbrennung aus einem obenstehenden erhalten werden, z. B. BrH nicht aus Br und ClH oder ClO nicht aus Cl und CO.

PhO_3 (140394); PhO_5 (190490) und SeO_2 (23206) habe ich der Reihe nicht hinzugefügt, da diese nicht im Gaszustande vorkommen.

Das Umgekehrte findet indessen nicht statt, dafs nämlich jedes obenstehende Gas mittelst Verbrennung aus jedem untenstehenden Gase erhalten werden könne. Da es bei den Gasen *B* und *C* jedenfalls unmöglich ist, so bleiben nur zur Betrachtung übrig HO, CO, CO_2, SO_2, ClH und BrH.

Da von den oben genannten Gasen ClO schon bei niederer Temperatur zerlegt wird, so haben wir dieses Gas bei dem Folgenden nicht in Betracht zu ziehen, weil hierbei eigentlich Verbrennung in Sauerstoff stattfindet.

Wir haben also nur folgende Verbrennungen näher zu betrachten.

O			H			
ClH	Cl		CO_2	C		
BrH	· BrH	Br	SO_2	SO_2	S	
· NH_3	· NH_3	NH_3	CO	CO	CO	C
· C_2H_4	C_2H_4	C_2H_4	· NO	· NO	· NO	NO
· SH	· SH	· SH				
· C_4H_4	· C_4H_4	C_4H_4				
· JdH	· JdH	· JdH				

Die erste Spalte bedeutet, dafs eins der Gase, z. B. NH_3 in O verbrennt zu N und HO; bei der zweiten, dafs bei der Verbrennung in Cl, Stickstoff und ClH gebildet wird usw. Die fünfte bezieht sich auf Kohlensäure; die siebente auf Kohlenoxyd [1]).

Diejenigen Gase, deren Verbrennung ich angegeben finde, habe ich mit einem Punkt bezeichnet.

Die Gase, welche bei diesen Verbrennungen auftreten, können alle explosiv mittelst des elektrischen Funkens aus den Componenten gebildet werden, ausgenommen BrH, wie oben angegeben wurde. Die Erhitzung der Br- und H-Theilchen scheint dort zur Verbindung nicht hinreichend zu seyn; *a fortiori* ist sie dann aber unmöglich, wo die Zerlegung des Gases, wie bei NH_3 Wärme absorbirt. Es ist deshalb eine explosive Bildung von BrH aus Br und NH_3, C_2H_4 oder SH jedenfalls unmöglich, und wahrscheinlich auch die Verbrennung, worauf wir unten zurückkommen. Beim Kohlenstoff hat man einen festen Körper und kein Gas. Ueberdiefs tritt hier bei der Bildung von CO_2 und CO etwas Eigenthümliches ein. Es läfst sich die Reaction $2CO + S = SO_2 + C$ denken; substituirt man aber SO_2 durch CO_2, so erhält man die Reaction $2CO + C = CO_2 + 2C$, wornach sich also bei der Verbrennung von Kohle in CO, Kohle ausscheiden würde. Nach diesen Betrachtungen ist diefs aber nicht unmöglich; etwas Analoges findet man in der von Deville [2]) beobachtete Zerlegung von Kohlenoxyd: *la proposition*, wie er sagt, *en apparence paradoxale que l'oxyde de carbone se transforme partiellement en acide carbonique au contact au charbon porté au rouge.* Diefs findet aber statt in einer glühenden Röhre, und gehört also nicht eigentlich zu der Verbrennung.

Schweflige Säure entwickelt mit Wasserstoff oder Kohle in einer glühenden Röhre Schwefel und Wasser oder Koh-

1) Freilich kann man hier nicht reden von einer Verbrennung von NO (i. e. B. in Kohlendampf. Man mufs sich hier den Fall denken, dafs eine Verbrennung von glühender Kohle in dem betreffenden Gase stattfinde.

2) *Leçons sur la dissociation Soc. chim. de Paris* 1864—65, p. 324.

lensäure. Verbrennung findet nicht statt; die entwickelte Wärme ist hiezu nicht hinreichend.

Unmöglich ist z. B. die Verbrennung von CO_2 in H zu CO und HO, da hiefür 33642 — 29413 = 4229 Calorien per Aequivalent zuzuführen wären.

Man wird vielleicht einwenden, dafs SH von Jod zersetzt wird, dessen Verbindungswärme negativ ist; diefs findet jedoch nur statt, wenn der gasförmige Schwefelwasserstoff mit Jod in einer Lösung zusammenkommt. Ein Gramm JdH entwickelt bei seiner Lösung in Wasser 1477 Calorien, und 128 Grm. entwickeln (das Aeq. von JdH) also 18905,6. Wenn also trocknes H und Jd sich verbinden könnten zu JdH, würde die Wärmemenge 3606 absorbirt, und bei nachfolgender Lösung in Wasser 18905,6 Cal. entwickelt werden; die Bildung von JdH in Lösung wird also von einer Wärmeentwickelung = 15299,6 begleitet, welche Zahl die Zersetzungswärme vom gasförmigen Schwefelwasserstoff bei weitem übertrifft. Freilich wird hier vorausgesetzt, dafs die Lösung von Jod keine Wärme entwickele; hierüber habe ich aber keine Angabe gefunden.

Es zeigt nun die vorletzte Tabelle, welche Verbrennungen unmöglich sind, weil nämlich keine Wärmeentwickelung stattfindet. Da die entwickelte Wärme die weitere Verbrennung verursacht, so fällt die Verbrennung im Allgemeinen mit der explosiven Zersetzung zusammen, welche von Bunsen näher untersucht worden ist. Wie dort, mufs auch hier die Beimengung eines indifferenten Gases die Wirkung beeinträchtigen, da hiebei die Wärme sich auf mehr Theilchen ausbreitet und also die Temperaturerhöhung der noch nicht verbundenen Theilchen eine geringere ist. So verbrennt z. B. Ammoniak in Sauerstoff, aber nicht in Luft; mit Wasserstoff vermischtes Ammoniak dagegen wohl. Für explosive Verbindung hat Bunsen die Gränze angegeben, bei welcher die Entzündlichkeit des mit indifferenten Gasen vermischten Knallgases aufhört. So fand Bunsen, dafs nicht mehr entzündlich ist ein Gemenge von 1 Volum Knallgas mit 2,89 Vol. Kohlensäure, mit 3,93 Vol. Wasserstoff

oder mit 10,68 Vol. Sauerstoff. Es hat Bunsen gezeigt, daſs diese verschiedene Mengen sich nicht ableiten lassen aus der verschiedenen specifischen Wärme der Gase, und ebensowenig aus der ungleichen Wärmeleitung und Strahlung. Er findet also, daſs die Verbindungstemperatur in diesen drei Fällen eine verschiedene seyn muſs, und daſs also die neutralen Gase einen directen Einfluſs auf die Verbrennung haben.

Hierauf ist vielleicht noch Folgendes von Einfluſs. Bei Zumischung von Kohlensäure befinden sich nämlich Theile dieses Gases zwischen je zwei H und O Theilchen. Es läſst sich denken, daſs in diesem Falle die H und O Theilchen sich nicht so leicht verbinden, da die zwischenliegende Kohlensäure die Annäherung verhindert. Denkt man sich aber statt Kohlensäure Sauerstoff, so kann der Wasserstoff sich mit dem angränzenden Gastheilchen verbinden, zwar nicht mit einem Sauerstofftheilchen des ursprünglichen Knallgases, sondern mit einem des Menstruums. Es muſs also bei gleich groſser Beimischung noch Wasserbildung stattfinden, und diese erst bei einer viel gröſseren aufhören. Die Zahlen von Bunsen scheinen dieſs auch zu zeigen. Freilich ist bei H die Gränze viel eher erreicht als bei O; vielleicht ist die groſse Beweglichkeit des Wasserstoffgases, welche die Wärme leichter verbreitet, hieran Schuld. Ebenso fand Davy (Gmelin Lehrb. der Chemie Bd. I, S. 494), daſs ein Maaſs Knallgas nicht sehr entzündlich ist, wenn ihm beigemengt ist: $\frac{1}{2}$ M. ölbildendes Gas, oder 1 M. Sumpfgas, oder 2 M. Salzsäuregas, 8 M. Wasserstoff, 9 M. Sauerstoff oder 11 M. Stickoxydulgas. Hier findet man also auch, daſs ein Gas, welches in die Verbindung eintritt, in viel gröſserer Menge zugemischt werden kann. Daſs NO in so groſser Menge zugemischt werden kann, liegt wohl in dem Umstande, daſs es bei der Zerlegung Wärme entwickelt.

Es scheinen Versuche von Regnault[1]) mit dieser Erklärung nicht ganz im Einklang zu seyn, da er fast die

1) Ann. der Chem. und Pharm. von Wöhler und Liebig Bd. 73, S. 144, 899.

nämliche Gränze fand, wenn dem Knallgase Luft, also eine grofse Menge Stickstoff, oder Sauerstoff, zugemischt war.

Er fand vollständige Explosion, wenn 1 Vol. H mit 5,03 Vol, O vermischt war; mit 4,47 Vol. Luft war die Verbrennung nicht mehr vollständig. Freilich ist diese Menge bei O etwas gröfser, aber nicht um so viel als man hätte erwarten sollen. Regnault hat aber gezeigt, dafs diese Gränze mit der Weite der Eudiometerröhre zusammenhängt. Bei obigen Versuchen hatte der Eudiometer einen Diameter von 16^{mm}; bei einem von 7^{mm} fand Regnault bei einer Zumischung von 4,4 Vol. gar keine Verbrennung. So fand auch Bunsen eine gröfsere Zahl für Sauerstoff als Regnault; 1 Vol. H mit 9,35 Vol. Sauerstoff war noch entzündlich; das Eudiometer scheint hier eine Weite von 20^{mm} gehabt zu haben[1]). Es ist also die Weite von Einfluſs; vielleicht hätte man bei gröfserem Diameter eine beträchtlichere Differenz zwischen Luft und Sauerstoff gefunden. Indessen zeigt diefs wieder, wie zusammengesetzt schon die einfachsten chemischen Wirkungen sind. Es geht obige Betrachtung aus der gewöhnlichen Theorie der Gase hervor, welche wohl schwerlich länger zu vertheidigen ist. In der weit wahrscheinlicheren Clausius'schen Theorie mufs man annehmen, dafs ein gebildetes Wassertheilchen seine Wärme d. i. eine gröfsere Geschwindigkeit, den H- und O-Molecülen mittheile, und wenn diese nun aneinander stofsen, wieder Wasser bilden, vorausgesetzt dafs deren Temperatur $> 300°$ ist. Ist nun ein neutrales Gas, Stickstoff, zugegen, so begegnen die O- und H-Theilchen öfter dem Stickstoff, wobei sie sich abkühlen, d. h. an Geschwindigkeit verlieren, welche bei einem später eintreffenden Zusammenstofs von O und H nicht mehr für die Bildung des Knallgases hinreicht. Hat man statt Stickstoff überschüssigen Sauerstoff, so stöfst jedenfalls jedes H-Theilchen fast immer auf ein O-Theilchen. Diese Theorie scheint sich sehr für dergleichen Betrachtungen zu eignen; indessen mufs ich mich hier auf diese vorläufige Andeutung beschränken.

1) Bunsen, *Gas. meth.* S. 925.

Oben ist gesagt worden, dafs die Verbrennung von Gasen im Allgemeinen mit der explosiven Verbindung zusammenfällt; ob beide aber bei derselben Verdünnung aufhören, scheint mir aus folgender Ursache nicht nothwendig. Bei der Explosion mittelst des elektrischen Funkens findet die Verbindung und die Wärmeentwickelung auf dem Wege des Funkens, den wir uns fast als eine mathematische Linie zu denken haben, statt, und erwärmt also die im Kreise herumliegenden Theilchen, von welchen wir uns bei regelmäfsiger Vertheilung sechs um den Mittelpunkt herumliegend denken können; die Flamme hat dagegen eine körperliche Ausdehnung, und die angränzenden noch nicht verbundenen Theilchen bilden eine, die Oberfläche der Flamme nur sehr wenig an Gröfse übertreffende Fläche, so dafs jedes verbundene Theilchen seine Wärme fast nur einem einzelnen Theilchen mitzutheilen hat, was um so mehr der Fall ist, je gröfser die Flamme. Die unverbundenen Theilchen werden hier also mehr erhitzt als bei den Funken, und der Fall möchte vielleicht vorkommen, dafs bei einer gewissen Mischung Verbrennung stattfindet, Explosion dagegen nicht.

Diefs ist vielleicht eine der vielen Ursachen, welche die Gröfse der Flamme bedingen. Je gröfser diese ist, desto stärker ist die Erhitzung der unverbundenen Theilchen; wird nun gleiche Erhitzung für die Verbindung gefordert, so kann eine wärmere Flamme kleiner seyn. So ist z. B. die Flamme von H oder SH in Luft gröfser als in Sauerstoff.

Ueber Stickstoffverbindungen.

Diese höchst merkwürdigen Verbindungen sind in thermischer Hinsicht sehr wenig untersucht. Was ich davon gefunden habe, ist:

Es entwickelt 1 Aequivalent NH_3 22728 Cal.
» » » » » C_2N — 38994 »

Die erste Zahl ist von Favre, die zweite von Dulong. Von der Salpeterreihe hat Favre folgendes untersucht:

NO entwickelt 8724 Cal. bei der Zerlegung in N und O.
NO_2 entwickelt bei seiner Umwandlung in verdünnte Salpe-

tersäure 20655 Cal. und absorbirt bei der Bildung verdünnter salpetriger Säure 6614 Cal. Hiebei ist jedoch vorausgesetzt, dafs NO_3 und NO_5 eine gleiche Wärmemenge bei Verbindung mit der nämlichen Basis entwickeln. Diefs macht die letzte Zahl weniger zuverlässig.

Es läfst sich nun aber aus dem Vorhergehenden etwas näheres hinsichtlich dieser Verbindungen ableiten.

Die Verbindungswärme von NO_2 ist nicht bekannt. Es bleibt aber glühende Kohle in NO_2 fortbrennend, wobei man die Reaction hat:

$$NO_2 + C = CO_2 + N.$$

Da CO_2 bei der Verbindung 48480 Cal. entwickelt, mufs die Zersetzungswärme von $NO_2 <$ 48480 und sogar beträchtlich geringer seyn, wenn die Verbrennung sich selbst erhalten soll.

Nach dieser Reaction denken wir uns 22 Gramm Kohlensäure gebildet, wobei 14 Gramm N frei werden; die entwickelte Wärme erhitzt dann 30 Gramm NO_2 und 6 Gramm C. Die Multiplication mit der specifischen Wärme ergiebt:

CO_2	$22 \times 0{,}2169$	$= 4{,}7718$
N	$14 \times 0{,}2438$	$= 3{,}4132$
NO_2	$32 \times 0{,}2317$	$= 7{,}4144$
C	$6 \times 0{,}24$	$= 1{,}44$
		$17{,}04$ Cal.

als erforderlich zur Temperaturerhöhung um einen Grad. Durch Division in 48480 findet man sodann für das Maximum der Temperaturerhöhung 2845°, im Falle bei der Zerlegung von NO_2 keine Wärmewirkung stattfindet. Da die Kohle weifsglühend ist, mufs die Temperatur wenigstens 1000° seyn. Wir finden also für das Maximum der bei der Zerlegung von NO_2 absorbirten Wärme aus der Gleichung $17{,}04 \times 1000 = 48480 - x$, also $x = 31440$.

Aus folgender Reaction erhält man eine noch niedrigere Gränze: zwei Maafs Stickoxydgas verdichten sich mit 1 Maafs schwefligsaurem Gas über Wasser in einigen Stunden zu

wäfsriger Schwefelsäure und 1 Maafs Stickoxydulgas[1]) $SO_4 + NO_2 = SO_3 + NO$. Die Zerlegung von SO_3 absorbirt 35520 Cal.; sey dieses x bei NO_2, so hat man für die bei diesem Proceſs absorbirte Wärme $35520 + x$

1 Aequivalent (16 Grm.) Schwefel entwickelt 67212 Cal. bei der Bildung von SO_3 in verdünnter Lösung, wie es hier der Fall ist. NO absorbirt bei der Bildung 8724 Cal. Man hat also aus der thermischen Gleichung

$$35520 + x = 67212 - 8724, \text{ also } x = 22968$$

falls keine Wärme beim Processe absorbirt oder entwickelt wird. Wird Wärme entwickelt, so hat x einen geringeren Werth.

Falls die Reaction auch stattfände mit wenig Wasser, wo sich SO_3HO bilden würde, wäre $x = 15687$, also eine noch niedrigere Gränze. Ich habe mich aber an den Werth 22968 gehalten, um nichts Unsicheres in die Berechnung einzuführen. Nehmen wir also diesen Werth als Maximumwerth bei der Bildung von NO_2, so ist die Bildungswärme von verdünntem NO_5

$$< 22968 + 20655 = 43623 \text{ Cal.}$$

Die Differenz an Energie zwischen NO_2 und NO_4 läfst sich ziemlich genau bestimmen,

NO_2 entwickelt mit Sauerstoff NO_4 unter Wärmeentwickelung. NO_4 hat also weniger Energie als NO_2 und 2O einzeln genommen. Ob es mehr oder weniger Energie habe, als verdünnte NO_5 läfst sich entscheiden mittelst der Reaction (Riche, *Leçons de chimie p.* 225).

$$3NO_4 + n \,.\, aq = 2NO_5 + n \,.\, aq + NO_2.$$

Sey x die Wärmemenge, entwickelt bei der Bildung von 1 Aequivalent NO_4 aus NO_2, so werden absorbirt $3x$. Es wird entwickelt 2×20655 (Bildungswärme von NO_5 aus NO_2) und also 41310. Findet keine Wärmewirkung statt, so ist $x = \frac{41310}{3} = 13770$. Entwickelt sich Wärme, so hat x einen geringeren Werth; diese Zahl ist also wieder ein Maximum.

1) Gmelin Handbuch der Chemie, 5. Aufl. 1852, 1. Band S. 808.

Folgende Reaction liefert ein Minimum. Chlorgas wirkt im trocknen Zustande nicht auf NO_2; ist jedoch Wasser zugegen, so nimmt es seinen Wasserstoff auf, während sich NO_2 durch Aufnahme seines Sauerstoffs in NO_4 verwandelt[1]). Die Reaction ist also:

$$2Cl + 2HO + NO_2 = NO_4 + 2ClH.$$

Es wird absorbirt bei der Zerlegung

von Wasser . . . . . $2 \times 29413 = 58826$

und entwickelt bei der Bildung von

ClH . . . . . $2 \times 23783 = 47566$

bei der Bildung von NO_4 aus NO_2 . x Cal.

und man hat also die Gleichung:

$$58826 = 47566 + x, \text{ mithin } x = 11260$$

falls keine Wärme entwickelt wird. Wird aber Wärme entwickelt so mufs $x > 11260$.

Es ist also $x \begin{matrix} > 11260 \\ < 13770 \end{matrix}$. Man kann also hinreichend genau für die Bildungswärme von NO_4 aus NO_2 das Mittel 12500 Cal. annehmen. Die Bildungswärme aus den Elementen ist folglich $< 22968 + 12500 = 35468$.

Salpetrige Säure bildet sich beim Durchleiten von Stickoxydgas durch wasserfreie N_2O_4[2]); die Reaction ist $NO_2 + NO_4 = 2NO_3$. Sey x die Wärme entwickelt bei der Bildung von NO_3 aus NO_2, so hat man die Gleichung[3]) $12500 = 2x$, $x = 6250$, falls keine Wärme entwickelt wird. Wird Wärme entwickelt, so ist x gröfser; diefs bezieht sich aber auf flüssiges NO_3. Falls die Favre'sche Bestimmung richtig ist, mufs flüssiges NO_3 bei der Lösung in Wasser Wärme absorbiren.

Man hat also folgende Tabelle, wo die Zahlen in Calorien angeben, um wie viel die Energie im Compositum diejenige der Elemente übertrifft.

1) Gmelin l. c. S. 812.

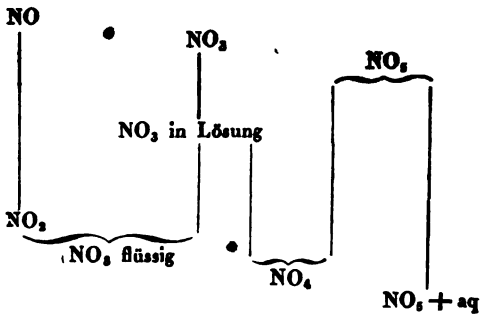
2) Gmelin S. 810.

3) Wird Wärme entwickelt bei der Condensation von NO_4, was gewifs der Fall ist, so ist die Zahl 12500 zu gering, x also auch aus diesem Grunde ein Minimum.

NO	-8724
NO_2	< 22968.
NO_3 (in Lösung)	$< 22968 - 6614 = 16354$
NO_4	$< 22968 + 12500 = 35468$
NO_5 (in Lösung)	$< 22968 + 20655 = 43623$.

Diese Zahlen zeigen, dafs NO_4 stabiler ist als NO_2, und dafs NO_5 in Lösung am stabilsten ist. Wasserfreies NO_5 ist aber sehr wenig stabil; es löst sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und hat also viel mehr Energie als die Lösung. Es zersetzt sich bei 75° in NO_4 und O unter Wärmeentwicklung, und hat also jedenfalls mehr Energie als NO_4.

Hinsichtlich der Energie hat man also folgendes Schema, wo die höchste Stelle die gröfste Energiemenge angiebt.



Die gegenseitige Lage von NO_3 und NO_5 ist bis jetzt unbekannt.

Diese Betrachtung zeigt, wie man die absolute Zahlen bestimmen kann. Bestimmt man die Wärmemenge, entwikkelt bei der Reaction $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$, so ist die Zahl für NO_2 und zugleich für NO_4 und $NO_5 + aq$. absolut bestimmt.

Folgendes zeigt den Einfluss, welchen das thermische Verhalten auf die Reaction dieser Körper ausübt. Mit überschüssigem Sauerstoff[1]) bildet NO_2 blofs dann NO_5 (und nicht NO_4), wenn Wasser oder eine Salzbasis vorhanden ist. Es kann hier nur ein Product von weniger Energie

1) Gmelin S. 816.

entstehen, und deshalb kann NO_2 sich nicht in NO_5 umsetzen, wohl aber in $NO_5 + aq$ oder NO_4.

Das Gas NO_2 zeigt übrigens deutlich, dafs das thermische Verhalten bei diesen Gasen nicht allein maafsgebend ist, da zwar die Kohle, aber nicht der Wasserstoff in NO_2 verbrennt, wobei doch eine gröfsere Wärmeentwickelung stattfinden würde.

Ueber Gadolinit und Samarskit.

In meiner früheren Mittheilung (Pogg. Bd. 122, S. 439) versuchte ich den Satz zu begründen, dafs bei Körpern, welche bei Erwärmung unter Wärmeentwickelung in einen anderen Zustand sich umsetzen, bei nachfolgender Abkühlung die entgegengesetzte Wirkung nicht stattfindet. Später habe ich noch mehr Beispiele gefunden. So setzt rothes Quecksilberiodid sich bei Erhitzung um in die gelbe Modification, welche letztere sich sehr leicht in die rothe umsetzt. Hierbei entwickelt sich Wärme nach R. Weber[1]); die gelbe Modification hat also mehr Energie.

Ein anderer bemerkenswerther Fall ist folgender: Regnault fand bei seinen Versuchen über specifische Wärme, dafs einige Oxyde, Chromoxyd z. B. bei Erwärmung plötzlich erglühen. Es erschien Regnault wahrscheinlich, dafs diefs mit einer Veränderung der specifischen Wärme zusammenhänge, und er fand diese Ansicht wirklich beim Eisenoxyd bestätigt; bei isomeren Körpern, wie Kalkspath und Aragonit fand Regnault meistens keine dergleichen Aenderung. H. Rose[2]) hat diefs später näher untersucht bei zwei Mineralen, Gadolinit und Samarskit, welche beide die nämlichen Glühungserscheinungen zeigen. Von diesen zeigt Gadolinit nach der Erglühung ein anderes Verhalten, Samarskit dagegen nicht. Gadolinit zeigt nach der Glühung ein geringeres Volumen und eine kleinere specifische Wärme, beim Samarskit nimmt dagegen das Volumen zu und die

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 127.
2) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 311.

specifische Wärme verringert sich nur sehr wenig. Die folgende Tabelle zeigt diese Werthe.

Specifische Wärme bei isomeren Körpern.

	ungeglüht	geglüht	
Eisenoxyd	0,1757	0,1669	Volumen-Abnahme
Gadolinit	0,1437	0,128	» »
Samarskit	0,10066	0,096	» Zunahme
Antimon	0,06312	0,0544	» Abnahme.

In einer Hinsicht, welche zugleich den Schlüssel zur Erklärung giebt, kommen alle überein. Haben sie einmal erglüht, so sind sie nach Erkaltung nicht mehr zum Erglühen zu bringen, und bieten zugleich den Reagentien gröfseren Widerstand. Die Erscheinung hängt also weder direct mit einer Aenderung des Volumens oder der Wärmecapacität zusammen, sondern mit einer der Energie. Der Körper hat in dem ersten Zustand mehr Energie als in dem zweiten, und setzt sich bei einer gewissen Temperatur plötzlich von dem einen Zustand in den anderen um; die Differenz an Energie macht also Wärme frei und bringt den Körper zum Erglühen. Beim Gadolinit tritt viel mehr Wärme bei der Glühung auf als beim Samarskit, wo die Wärmeentwickelung nach Rose fast unmerklich ist, den Körper jedoch in Glühung versetzt. Im letzteren Falle erregt diese freiwerdende Energie Vibrationen, welche Lichtwellen im Aether erzeugen, die bekanntlich bei sehr geringer Energie einen starken Eindruck auf das Auge machen können.

Rose nimmt bestimmt an, dafs eine Abnahme des Volumens immer stattfinde, wo die Glühung eine grofse Wärmeentwickelung veranlafst; diefs kommt überein mit der Clausius'schen Theorie der Disgregation. Die mittlere Distanz der Molecüle hat sich verringert, wobei sich Wärme entwickelt. Bei Volumzunahme mufs Wärme absorbirt werden, was vielleicht mit der geringen Wärmeentwickelung beim Samarskit zusammenhängt. So bringt auch die Differenz an specifischer Wärme eine mit der Temperatur zunehmende Energiedifferenz mit sich, und zwar ist diese Differenz beim Samarskit wieder am geringsten. Man kann aber nicht *a priori* behaupten, dafs die Glühung immer von der-

gleichen Veränderungen begleitet seyn müsse; es läfst sich denken, dafs ein Körper z. B. bei 0° in zwei isomeren Zuständen vorkomme mit verschiedenem Energiegehalt. Die specifische Wärme mag nun die nämliche seyn, so bleibt die Differenz an Energie constant und wird also Wärme frei, sobald der Körper aus dem einen in den anderen Zustand sich umsetzt: dieſs ist z. B. der Fall mit Kalkspath und Aragonit.

Da diese Mineralien auch bei wiederholter Erwärmung bis 100° die Eigenschaft des Erglühens, also die in die zweite Modification sich umzusetzen, verlieren, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs diese Mineralien mittelst Glühung entstanden sind, was vielleicht in geologischer Hinsicht von Wichtigkeit ist.

Der Satz, dafs Körper von geringerem Energiegehalt im Allgemeinen stabiler sind, womit auch das Verhalten von Ozon und Sauerstoff im Einklang steht, findet auch hier eine neue Bestätigung, da die genannten Mineralien nach der Glühung viel weniger empfindlich sind für Reagentien.

Rose bespricht auch die Entdeckung von Gore[1]), dafs galvanisch präcipitirtes Antimon explodirbar ist, und sowohl durch Ritzen, als mittelst Erhitzung bis 80° plötzlich unter starker Wärmeentwickelung in die gewöhnliche Modification sich umsetzt. Aus der Beschreibung scheint zu folgen, dafs es sich unterhalb dieser Temperatur nicht theilweise umsetzt, was mit dem bei der Verbrennung beschriebenem Verhalten der Explosion übereinstimmt.

Ferner fand Hittorf[2]) dafs Selen bei 100° aus dem krystallinischen Zustand unter Wärmeentwickelung in einen allotropischen sich umsetzt. Nach Abkühlung und nachfolgender Erwärmung findet diese Entwickelung nicht mehr statt. Schliefslich ist noch zu bemerken, dafs viele der hier mitgetheilten Ansichten in der Abhandlung von Rose angegeben sind; nur sind sie nicht aus der Theorie der mechanischen Energie abgeleitet worden.

1) Fortschr. 1859, S. 28.
2) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 211.

Ueber Affinität.

Wie oben schon angegeben wurde, schliefst die Anwendung des Theorems der mechanischen Energie die Bedingung ein, dafs die zwischen den Molecülen wirkenden Kräfte sich auflösen lassen in Kräfte, welche in der Richtung der Verbindungslinien wirken, und deren Intensität nur von der Entfernung abhängt. Der atomistischen Anschauung zufolge denken wir uns die Körper aus qualitativ verschiedenen Atomen zusammengesetzt, welche mit verschiedenen Kräften auf einander wirken. Diese müssen sich nun in die oben definaten Kräfte auflösen lassen. Keineswegs folgt aber aus dem Theorem, dafs die Gesammtkraft, mit welcher zwei Atome auf einander einwirken, nur von der Entfernung und nicht auch von der Richtung abhänge; der Fall kann hier dem Verhalten der Magnetmolecüle ähnlich seyn, wo die Gesammtkraft mit der Richtung sich ändert, welche sich jedoch in Kräfte auflösen läfst, deren Intensität nur von der Entfernung abhängt. Die zwischen zwei Atomen wirkende Kraft kann nach dieser Betrachtung abhängig seyn: 1) von der Natur der beiden Atome; 2) von der Richtung; 3) von der Entfernung; 4) von der Einwirkung benachbarter Atome. Die Wirkung der Aethermolecüle, Schwingungszustände und elektrische Wirkungen gehören überdiefs zu den Daten, über welche man zur Erklärung der chemischen Erscheinungen verfügen kann.

Diese Gesammtkraft ist mit dem Namen Affinität belegt worden. Diese kann also zwischen zwei Körpern je nach den Umständen sehr verschieden seyn, so wie sie bekanntlich mit der Temperatur z. B. sich ändert.

Wäre aber auch die Wirkung aller einwirkenden Kräfte genau bekannt, so folgte daraus keineswegs, dafs wir die chemischen Erscheinungen vorher sagen könnten: da die Aufgabe eine äufserst verwickelte seyn würde. Schon für das viel einfachere Theorem der drei Körper fehlt bis jetzt die allgemeine Lösung.

Noch weit schwieriger scheint die umgekehrte Aufgabe

zu seyn, aus den bekannten chemischen Erscheinungen die sie bedingenden Kräfte abzuleiten.

Es kann also nicht wundern, dafs diese Molecularwirkungen bis jetzt fast völlig unbekannt sind, und dafs der Begriff der Affinität ziemlich vag ist.

Von desto gröfserem Werth scheint deshalb die Anwendung des Theorems der mechanischen Energie auf die chemischen Erscheinungen zu seyn. Hier kommt vor allem die Verbindungswärme in Betracht, welche als Maafs der bei der Verbindung verlorenen Energie betrachtet werden kann, und also eines Productes, dessen einer Factor die Affinität ist, und der andere die unter der Wirkung dieser Kraft auftretende moleculare Stellungsveränderung. Es ist also die Affinität keineswegs der Verbindungswärme proportional zu setzen.

So läfst sich auch nicht behaupten, dafs Schwefelsäure eine stärkere Säure sey als Chlorwasserstoffsäure, weil erstere in Chlorbarium ein Präcipitat verursacht. Es bildet sich hier aus einer Flüssigkeit ein fester Körper, wobei Wärme frei wird, und da nach dem zweiten Satze in der Natur ein Bestreben vorwaltet zur Umsetzung chemischer Arbeit in Wärme, kann diefs die Ursache der Bildung des festen Körpers seyn. Die Präcipitation ist also kein unzweideutiges Zeichen, dafs die Affinität zwischen Schwefelsäure und Baryt gröfser sey als zwischen Salzsäure und Baryt, da oben genannte Wärmewirkung die Bildung des Salzes unterstützt.

Keineswegs läfst sich auch aus diesem Satze erklären, dafs Schwefelsäure aus kohlensaurem Kali die Kohlensäure als Gas austreibt. Für diese Gasbildung ist Wärme erforderlich; es unterstützt also oben genannte Eigenschaft der Wärme keineswegs die Bildung des Salzes, und deswegen hat man vielleicht Recht die Affinität von Kali für Schwefelsäure gröfser als für Kohlensäure zu nennen.

So mufs im Allgemeinen bei der Erklärung jeder chemischen Erscheinung zuerst der Einflufs der in oben genannten zwei Sätzen angegebenen Wärmewirkungen nachgeforscht werden. Was sich in dieser Weise nicht erklären läfst,

liegt im Gebiete der Affinität. Wie zusammengesetzt die Aufgabe im Allgemeinen seyn mag, so läfst sich doch nicht bezweifeln, dafs bei der Vergleichung der für die Wärme corrigirten chemischen Erscheinungen sich einige einfache Verhältnisse herausstellen werden.

Wiewohl die oben beschriebenen Folgerungen aus der Theorie der mechanischen Energie, so viel ich weifs, noch nicht von Anderen angegeben sind, sind sie doch nur in einem beschränkten Sinne als neu zu betrachten. Sie folgen im Allgemeinen so direct aus obigen zwei Theoremen, dafs sie Jedem, der mit der mechanischen Wärmetheorie einigermaafsen vertraut ist, und die Sätze auf die Chemie anzuwenden versucht, sogleich beifallen müssen. Es schien mir aber nicht ohne Nutzen, in diesen Beispielen zu zeigen, wie fruchtbar diese Sätze sich in der Chemie verwenden lassen, wie auch Bertholet vor kurzem an einer andern Reihe von chemischen Erscheinungen nachgewiesen hat.

Es geben diese Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Verbindungen zu einer grofsen Zahl experimenteller Untersuchungen Veranlassung. Dafs ich mich hier indefs ganz an bereits Bekanntes gehalten habe, geschah einerseits, weil das vorhandene reiche Material chemischer Beobachtungen zur Erläuterung dieser Anwendungen, worauf es mir zunächst ankam, hinreicht, andererseits weil das Anstellen von Versuchen diesen Aufsatz auf lange Zeit verschoben haben würde. Freilich habe ich die Absicht einige dieser Ansichten genauer experimentell zu untersuchen, viele Untersuchungen mufs man aber selbstverständlich einem practischen Chemiker überlassen; dabei schien es mir von Werth, die Aufmerksamkeit derjenigen Chemiker, welche sich mit Calorimeterbestimmungen beschäftigen, auf diese Betrachtungen zu lenken, um sich von diesen bei der Wahl der Versuche leiten zu lassen. Nur zu oft bemerkt man bei diesen Betrachtungen, wie das Fehlen eines einzigen Elementes die Berechnung unmöglich macht. So würde das schon so reiche Material der Favre'schen Ver-

suche noch viel ergiebiger seyn für diese Theorie, wenn eine relativ geringe Zahl von Bestimmungen, auf welche es hier zunächst ankommt, dieser klassischen Fundgrube hinzugefügt wäre.

Deventer, Mai 1867.

V. *Ueber die Dissociationstheorie;* *von Dr. H. W. Schröder van der Kolk.*

Auf Veranlassung meines Aufsatzes über die Dissociationstheorie [1]) hat H. Saint-Claire Deville eine Notiz über diesen Gegenstand in den *Comptes rendus* vom 14. Jan. d. J. (*T.* 64, *p.* 66) veröffentlicht, in welcher er einige meiner Bemerkungen zu widerlegen sucht und Versuche zur Vertheidigung seiner Ansichten anführt; ich mufs jedoch gestehen, auch jetzt nicht überzeugt zu seyn, und deshalb komme ich nochmals auf diesen Gegenstand zurück.

Als ich zum ersten Male das Theorem der mechanischen Energie auf chemische Wirkungen [2]) anzuwenden suchte, bemerkte ich bald, dafs sich diese Ansichten mit der Theorie der Dissociation, wie ich sie damals (1864) nur aus kurzen Mittheilungen kannte, nicht vereinigen liefsen. Die vorhergehende Abhandlung über den nämlichen Gegenstand, worin ich diese Anwendungen ausführlicher und genauer anzugeben versuche, war in den Hauptzügen schon vor einem Jahre fertig, und was die Dissociationstheorie betrifft, hätte ich einfach auf meine frühere Mittheilung verweisen können. Eben in dieser Zeit erschien aber die ausführliche Abhandlung Deville's über diesen Gegenstand in den *Leçons de Chimi* 1864. Ich verschob daher jetzt die Veröffentlichung, um die neue Arbeit Deville's zu studiren in der Hoffnung

1) Pogg. Ann. Bd. 129, S. 481.

2) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 439, *Ann. de Chim. et Physique Sér. IV T.* 4, *p.* 198.

mich besser mit seinen Ansichten vereinbaren zu können. Diefs war aber nicht der Fall. Falls ich nun diese Deville'sche Arbeit nicht ignoriren wollte, was doch nicht anging, hatte ich nur die Wahl, seine Theorie mit wenigen Worten zu verwerfen oder zu versuchen, sie ausführlich zu widerlegen. Ich wählte das letzte; einem so verdienstvollen Gelehrten, wie H. Deville gegenüber, wollte ich mir kein Urtheil erlauben, ohne ausführlich die Gründe, welche mich dazu führten, mitzutheilen.

Mein Haupteinwand kommt nun darauf zurück, dafs die Erscheinungen, welche Deville mittelst seiner Theorie einer *décomposition partielle* zu erklären versucht, sich fast ganz aus bekannten Wärmeerscheinungen ableiten lassen. Es scheint mir, dafs von einer neuen Theorie erst dann die Rede seyn könne, wenn der Einfluſs aller bekannten Wirkungen, wie die der Wärme, erforscht ist.

Zu den Bemerkungen Deville's habe ich selbst, der gedrängten Kürze wegen, vielleicht einigermaafsen Veranlassung gegeben. So sagt Deville (*Comptes rendus t.* 64 *p.* 67) »*que l'auteur insinue que mes déterminations ne sont pas tout-à-fait inattaquables.*« In seiner Abhandlung (*Leç. sur la Diss. p.* 281) beschreibt Deville seinen Versuch und fügt hinzu: »*on se sert pour effectuer ces calculs de la chaleur spécifique du platine, de la loi d'accroissement de cette chaleur spécifique avec la température, enfin de la chaleur latente de fusion du platine.*

Es werden hier also drei Berechnungselemente mitgetheilt; der Favre'schen Verbindungswärme, welche erforderlich ist, um den Einfluſs des zerlegten Wasserdampfes in Rechnung zu bringen, wird aber gar nicht erwähnt. Umsonst suchte ich nach einer ausführlichen Beschreibung dieses Versuches in den verschiedenen Zeitschriften. So kam ich dazu zu sagen, dafs diese Correction nicht in Rechnung gezogen zu seyn scheine. — Deville sagt (*C. R. p.* 66) *l'auteur se servant des idées, que j'ai introduites dans la science sans en indiquer toujours l'origine.* Ich vermag nicht einzusehen, worauf dieses sich beziehen kann. Aus dem von Deville auf

p. 68 der *C. R.* und in der nachfolgenden Note Mitgetheilten mufs ich schliefsen, dafs Deville meine Meinung nicht ganz richtig aufgefafst hat. Es hat Deville experimentell nachgewiesen, dafs die Temperatur der Flamme öfters unter der berechneten liegt, dafs bei diesen Verbrennungen ein Theil unverbunden zurückbleibt, und zwar desto mehr, je heifser die betreffende Stelle der Flamme ist, dafs einige Gase, beim Durchstreichen glühender Röhren, theilweise zerlegt werden usw. Das directe Resultat dieser interessanten Versuche läfst sich wohl nicht bezweifeln.

Zur Erklärung dieser Versuche nehme ich mit Deville an, dafs alle Körper bei hinreichender Erhitzung zerlegt werden. Entweder findet nun diese Zerlegung statt bei einer Temperatur, welche mit dem Drucke veränderlich seyn mag, sonst aber für jeden Körper constant ist, oder die Zersetzung ändert sich mit der Temperatur, infolge dessen eine partielle Zerlegung zwischen zwei bestimmten Temperaturen stattfindet, während bei niederer keine, bei höherer totale Zerlegung eintritt. Diefs ist die Ansicht Deville's; er nennt die Körper, wenn sie sich zwischen den zwei obengenannten Temperaturen befinden, im Dissociationszustande. Ich versuchte zu zeigen, dafs die erste Annahme, welche die älteste ist und mir viel einfacher erscheint, zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen hinreicht, falls die bekannten Wärmewirkungen, deren Einflufs nicht vernachlässigt werden darf, in Rechnung gezogen werden. Dafs diese constante Temperatur sich mit dem Drucke ändere, habe ich damals einen möglichen, aber bis jetzt unbewiesenen Satz genannt. Seitdem ist er von Debray für kohlensauren Kalk strenge bewiesen worden. Bei Deville ist die partielle Zerlegung eine Function der Temperatur; eine Function des Druckes kann sie wohl nicht seyn, da bei Wasserdampf, Salzsäure und Kohlenoxyd, eine partielle Zerlegung stattfindet, und beim ersten Körper der Druck mit der Zerlegung steigt, bei dem zweiten der nämliche bleibt und beim dritten abnimmt.

Man hat also zur Erklärung dieser Erscheinungen die

Wahl zwischen beiden Theorien. Der Vorwurf, welchen Deville mir macht (*C. R. p.* 68), meine Ansichten seyen nicht *évident a priori*, gilt in gleichem Maafse von den seinigen, sowie von jeder Theorie, welche immer *a posteriori* mittelst Prüfung an den Beobachtungen ihre Bestätigung erhalten mufs. Dafs die Temperatur der Flamme mit der Anfangstemperatur sich ändern mufs, so lange die Temperatur des gebildeten Gases die Zerlegungstemperatur nicht erreicht, ist so evident, dafs ich mir das *évidemment* von Deville's gar nicht erklären kann. Von meiner Formel (Pogg. 129, S. 485) sagt Deville: »*de plus, cette formule est fondée sur la supposition d'après laquelle* $\frac{k}{e}$, *température de combinaison calculeé pour* $t = 0$, *serait un nombre concordant avec l'expérience, ce qui est inexact.*« Freilich habe ich diese Formel erst abgeleitet in der Voraussetzung, das Gas werde nicht zerlegt, habe aber sodann den Einfluss einer bestimmten Zerlegungstemperatur in Rechnung gezogen, wobei sich herausstellte, dafs partielle Zerlegnng stattfinden mufs, sobald die Zerlegungstemperatur unter der berechneten Temperatur der Flamme liegt. Die Erscheinungen, welche Deville bei der Flamme und den Gasen in glühenden Röhren beobachtete, scheinen mir auf dieser Art erklärt werden zu können, wenn die Verbindungswärme in Betracht gezogen wird. Freilich ist die Erklärung nicht anzuwenden auf Gase, welche wie NO bei der Zerlegung Wärme entwickeln, sowie auf explodirende Körper; bei diesen ist aber bis jetzt keine partielle Zerlegung beobachtet.

Eine neue Theorie, wie die der Dissociation, scheint mir also für diese Erscheinungen nicht nothwendig. Die Bemerkungen Deville's beziehen sich gar nicht auf die Erklärung, welche ich von obengenannten Erscheinungen gegeben habe. Wenn sich nun diese wirklich mit Nothwendigkeit aus der ersten Annahme ableiten lassen, sehe ich nicht ein, womit ich die vielen Vorwürfe, welche Deville mir macht (S. 69 und 70), verdient habe[1]).

1) So nennt Deville a. a. O. p. 70 die Annahme unrichtig, dafs bei 3518° zwischen Chlor und Wasserstoff vollständige Verbindung statt-

Neuerdings hat Debray (*Compt. rendus* 1867, *p.* 603) höchst merkwürdige Versuche mitgetheilt über die Zerlegung von kohlensaurem Kalk bei verschiedenem Drucke. Reiner Kalkspath entwickelt bei 860° Kohlensäure unter dem Drucke von 85^{mm}, und bei 1040° unter 510^{mm} Druck. Wird die entwickelte Kohlensäure weggeschafft, so entwickelt sich neue, bis der Druck wieder der nämliche geworden ist, und dieſs läſst sich wiederholen, so lange sich Kohlensäure vorfindet. Dieser Versuch beweist unzweideutig, daſs die Zerlegungstemperatur beim kohlensauren Kalk mit dem Drucke sich ändert.

Ob aber das Eigentliche der Dissociationstheorie einer zwischen zwei bestimmten Temperaturen stattfindenden partiellen Zerlegung hiermit bewiesen sey, muſs ich bezweifeln. Es entwickelt sich z. B. bei 860° Kohlensäure, bis der Druck 85^{mm} ist; also entwickelt sich desto mehr Gas, je gröſser das Gefäſs ist, und demzufolge muſs bei hinreichender Gröſse die ganze Gasmasse sich entwickelt haben, wobei sodannn völlige Zerlegung des kohlensauren Kalkes stattgefunden haben muſs. Bei 1040° würde das Nämliche stattfinden; hier wäre aber ein geringeres Volumen hinreichend. Es scheint mir also auch hier das Partielle bei der Zerlegung etwas Unwesentliches zu seyn, da es mit der zufälligen Gröſse des Gefäſses zusammenhängt.

Aus den Versuchen Debray's ohne weiteres abzuleiten, daſs das Nämliche von der Zerlegung von Gasen gelte, scheint

finden könne; ich habe dieſs nur behauptet in der Voraussetzung, Chlorwasserstoff werde unter 4000° nicht zerlegt. Diese Zahl war willkührlich angenommen, wie ich auch ausdrücklich angegeben habe, da es sich hier nur um ein Beispiel zur Erläuterung der Berechnung handelte; ich behaupte keineswegs, daſs diese Temperatur 4000° sey.

Da Deville den Satz, die Zerlegung sey ihrer Natur nach partiell zwischen zwei bestimmten Temperaturen, nicht als Hypothese zur Erklärung der Beobachtungen, sondern als directes Resultat der Erfahrung zu betrachten scheint, so findet er auch meine Annahme von Hause aus verfehlt, und spricht deshalb von einer *petitio principii* usw. Es kann aber nur die Uebereinstimmung, welche die mit Nothwendigkeit aus einem Princip hervorgehenden Consequenzen mit der Beobachtung zeigen, entscheiden.

mir zu gewagt. Ich muſs hinzufügen, daſs auch Debray diesen Schluſs nicht macht. Namentlich bei Gasen ohne Contraction fehlt bei der Zerlegung die Zunahme des Druckes, welcher bei der Zerlegung vom kohlensauren Kalk, so wie beim Verdampfen von Wasser, eine Hauptrolle spielt. (Man vergleiche Pogg. 129, S. 492). Bei Gasen mit Condensation hat man freilich in einem geschlossenen Gefäſs eine Zunahme des Druckes; die Zerlegung ist hier aber nicht, wie beim kohlensauren Kalk, von einer Veränderung des Aggregatzustandes begleitet, was mir ein wesentlicher Unterschied zu seyn scheint.

Ich komme jetzt zu den Versuchen über *Bromhydrate d'Amylène*, welche Deville mittheilt. Dieser Körper soll nach Versuchen von Würtz zwischen 185° und 360° in Dissociationszustande seyn, aber auch diese Versuche scheinen mir nicht entscheidend.

Die Dichtigkeit vom *Bromhydrate d'Amylène* $C_{10} H_{10} Br H$ ist = 5,23, diejenige der Zerlegungsproducte: Bromwasserstoff und Amylen = 2,62; es ergiebt sich nun zwischen 113° und 153° die erste, bei 360° die letzte Dichtigkeit. Bei zwischenliegenden Temperaturen findet man eine Dichtigkeit, welche zwischen 2,62 und 5,23 liegt, und sodann lehrt eine einfache Rechnung, in welchem Verhältnisse der Körper und seine Componenten gemischt seyn müssen, um die für diese Temperatur erhaltene Dichtigkeit zu ergeben. Das directe Resultat der Versuche läſst sich auch hier nicht bezweifeln. Es handelt sich jetzt um die Erklärung. Es kann bei diesen Versuchen, wo die Dichtigkeit nach der Dumas'schen Methode bestimmt wird, das Gas nur eine bestimmte Zeit der Wärmequelle exponirt seyn, da das Gefäſs zugeschmolzen wird, sobald die Ausströmung unmerklich wird, und die weitere Erwärmung selbstverständlich nichts am Gewichte ändert. Da nun für diese Zerlegung nicht nur eine bestimmte Temperatur, sondern auch eine bestimmte Wärmemenge erforderlich ist, hängt die gefundene Dichtigkeit direct zusammen mit der Wärmemenge, welche innerhalb der Zeit bis zur Zuschmelzung durch die Wände des Gefäſses nach

innen dringt. Wäre also z. B. 180° die wirkliche Zerlegungstemperatur, so würde das Gas in einer Umgebung von dieser Temperatur sich eben so wenig zerlegen, als Schnee in einem Wasserbade von 0° schmelzen würde. Je höher die Temperatur der Umgebung, desto mehr Wärme wird durch die Wände nach innen dringen, und in desto gröfserem Maafse mufs in einer bestimmten Zeit Zerlegung stattfinden.

Diese Wirkung mufs von Einflufs seyn; reicht sie zur Erlärung dieser Erscheinungen nicht hin, so wird dieser Versuch ein directer Beweis für die Deville'sche Theorie, dafs die partielle Zerlegung eine Temperaturfunction ist. Da das Gefäfs bei diesen Versuch offen ist und der Druck also constant bleibt, so läfst sich der Debray'sche Satz hier wohl nicht anwenden.

Meine Meinung, dafs die Wärme grofsen Einflufs auf diese Bestimmungen ausübe, wurde bestätigt, als ich in den *Comptes Rendus t.* 60, *p.* 728 die directen Versuche von Würtz nachschlug. Es wird von Deville nicht die vollständige Beobachtungsreihe mitgetheilt; es macht aber Würtz auf den störenden Einfiufs der Wärme selbst aufmerksam. Es wurden bei 225° zwei Versuche angestellt; vom ersten Versuch sagt er: *la vapeur a été portée rapidement à* 225°. Da fand er 4,68; dann wurde der Versuch wiederholt und das Gefäfs während 10 Minuten auf diese Temperatur erhalten; da war die Dichtigkeit 3,68. Indem die Gränzen der Dichtigkeit 5,24 und 2,61 sind, hat also der Umstand, dafs man das Gefäfs noch keine 10 Minuten der Wärmequelle überliefs, eine Differenz der Dichtigkeit veranlafst = 1, d. i. 38 Proc. der ganzen Wirkung. Man fragt sich natürlich, ob bei fortgesetztem Erhitzen nicht noch eine gröfsere Menge zerlegt seyn würde; freilich war diefs mit diesen Apparaten wahrscheinlich nicht möglich, da man bei fast unmerklicher Ausströmung eine Diffusion des Gases mit atmosphärischer Luft zu fürchten hatte. Man vergleiche nun die so erhaltenen Zahlen mit den übrigen Bestimmnugen.

Temp.	Dichtigkeit	
193,2	4,84	
195,5	4,66	
205,2	4,39	
215	4,12	
225	4,69 3,68	4,18 im Mittel
236,5	3,83	
248	3,30	

Man findet also bei 225° einmal eine Zerlegung, welche geringer war als bei 195,5 das andere Mal eine viel stärkere als bei 236,5. — Berechnet man mittelst Interpolation die Dichtigkeit bei 225°, so findet man $\frac{4,12+3,83}{2} = 3,97$, und also einen Werth, welcher die zweite von Würtz erhaltene um 0,29 übertrifft. Es würden also die übrigen Bestimmungen bei länger fortgesetzter Erhitzung wohl einen geringeren Werth ergeben haben.

Der Einfluſs der Wärme wird noch aus Folgendem merklich. Es bemerkt Würtz, daſs die Zerlegung unter 185° langsam fortschreitet, sodann an Geschwindigkeit zunimmt, um zwischen 248° und 360° wieder abzunehmen. Das Gas kann die zur Zerlegung erforderliche Wärme auf drei Arten erhalten: mittelst Wärmestrahlung, mittelst Zuleitung von erhitzten Gastheilchen und mittelst Leitung durch die Wände, welche die anliegenden Theilchen direct erhitzen. Die letzte Art scheint mir wohl die bedeutendste. Es steigt nun einerseits die Menge der durchgeleiteten Wärme mit der Temperatur der Umgebung, und so erklärt sich, daſs im Anfang die Zerlegung langsam, später schneller fortschreitet; andererseits findet sich beim Fortschreiten der Zerlegung eine immer geringere Zahl unzerlegter Gastheilchen in der Nähe der Wände, woraus ein allmähliges Abnehmen der Zerlegungsgeschwindigkeit hervorgehen muſs. Hieraus läſst sich also *a priori* ableiten, daſs es ein bestimmtes Maximum der Zerlegungsgeschwindigkeit geben müsse, wie es auch Würtz beobachtet hat.

In wie weit nun diese Wirkungen von der ganzen Er-

scheinung Rechenschaft geben, können nur neue Untersuchungen lehren. Es scheint mir aber gar nicht unwahrscheinlich, dafs bei z. B. 200° völlige Zerlegung bei hinreichend fortgesetzter Erhitzung eintreten werde.

Deville stellt neue Versuche in Aussicht, welche hoffentlich diese Sachen aufklären mögen.

Es war mir leid zu bemerken, dafs Deville mein Verfahren, wobei es sich doch nur um eine wissenschaftliche Frage handelte, so übel aufgenommen hat. Bei meiner Untersuchung war es mir blofs darum zu thun, die Theorie zu prüfen, und eben beim Studiren dieser Theorie habe ich den Scharfsinn und die Ausdauer Deville's noch vielmehr zu würdigen gelernt. Hoffentlich werden die Untersuchungen Deville's noch viel Neues zu Tage fördern, aber für das bis jetzt Bekannte scheint mir keine neue Theorie erforderlich.

Deventer, Mai 1867.

Nachschrift.

Erst nach Abfassung vorstehender Notiz ist mir die Arbeit des Dr. Leopold Pfaundler (Pogg. Ann. Bd. 131 S. 55) zu Ansicht gekommen. Es freut mich sehr daraus zu ersehen, dafs der Verfasser viele meiner Ansichten theilt; auch mit den seinigen kann ich mich im Allgemeinen sehr gut vereinbaren, nur mufs ich, um Mifsverständnissen vorzubeugen, bemerken, dafs der Unterschied, der nach dem Verfasser zwischen unseren Ansichten besteht, gar nicht so beträchtlich ist, als er von ihm ausgesprochen worden ist.

Nach meiner Ansicht sollte es lediglich die durch die Zersetzung der zuerst ergriffenen Molecüle hervorgebrachte Wärmeabsorption seyn, welche die Höher-Erhitzung verhindernd, (dieser Ausdruck des Dr. Pfaundler anstatt abkühlend ist entschieden besser) auf die Nachbarmolecüle einwirkt und deshalb die Zersetzung aller Molecüle verzögert.

Nach seiner und H. Deville's Ansicht ist diese verzögernde Wirkung allerdings vorhanden und zur Erklärung mancher partiellen Zersetzungen auch hinreichend; aber au-

ſser dieser verzögernden Ursache ist bei den Verbindungen, die der Dissociation unterliegen, noch eine Ursache vorhanden, welche innerhalb gewisser Temperaturgränzen die vollständige Zersetzung nicht blos verzögert, sondern überhaupt ganz verhindert, mag die Temperatur auch noch so lange andauern.

Wenn ich zwischen beiden Ansichten zu wählen habe, muſs ich mich entschieden für die zweite bekennen. — Es würde sehr unwissenschaftlich und übereilt seyn, *a priori* behaupten zu wollen, daſs alle diese Erscheinungen lediglich in der Wärmeabsorption ihre Erklärung finden müssen. Es wird wohl kein Astronom *a priori* behaupten, daſs alle Bewegungserscheinungen der Himmelskörper lediglich aus dem Gravitationsgesetze abzuleiten sind; wie viel weniger wird sich dann etwas so Absolutes behaupten lassen hinsichtlich der viel unbekannteren Molecularwirkungen.

Ich kann aber in der zweiten Ansicht gar nicht die Ansicht Deville's, wie diese in seinen *Leçons sur la dissociation* angegeben ist, erkennen. Hier ist von einer verzögernden Wirkung der Wärme gar nicht die Rede, geschweige denn, daſs sie zur Erklärung mancher partiellen Zersetzungen hinreichend seyn soll.

Sobald man nun zugiebt, daſs diese Erklärung bei manchen partiellen Zersetzungen hinreicht, wird es nothwendig alle Zersetzungen, bevor man zu einer neuen Theorie schreitet, in Beziehung auf die Wärmewirkung zu prüfen. Erst was sich nach einer solchen Untersuchung als unerklärlich heraussellt, mag zu einer neuen Theorie Veranlassung geben.

Wenn Dr. Pfaundler meint, trotz meiner Einwendungen doch an der Annahme der Dissociation und an der Ansicht, daſs zwischen dieser und der Verdampfung eine tiefgehende Analogie stattfinde, festhalten zu müssen, so muſs ich bemerken, daſs meine Bemerkungen sich gar nicht auf seine kritische Behandlung der Frage beziehen: denn es scheint mir auch seine Ueberzeugung zu seyn, daſs Erscheinungen, welche, wie die der Flamme, Folge bekannter Wirkungen sind, keine Stütze für eine neue Theorie darbieten können.

Uebrigens bin ich, wie Dr. Pfaundler auch bemerkt

(S. 65), der Meinung gar nicht abhold, dafs aus einer Moleculartheorie der chemischen Verbindungen eine partielle Zersetzung herzuleiten sey, und es freut mich sehr zu sehen, dafs der Verfasser die Grundzüge zu einer solchen Theorie zu liefern versucht hat.

Juni 1867. [1])

VI. *Ueber eine eigenthümliche Art Klangpulse zu erzeugen und zu zählen; von F. Melde.*

Bei einer Untersuchung über Luftblasen war es nöthig in einer, mit Flüssigkeit gefüllten, Röhre die Temperatur constant zu erhalten, was dadurch erreicht wurde, dafs ich sie in einen Trog legte, in welchen an dem einen Ende aus einem Wasserbehälter Wasser zufloſs, während dieses an dem andern Ende mittelst eines Hebers wieder weggeführt wurde. Es traten hierbei unter Umständen Töne auf, deren Höhe mehr oder weniger rasch sich änderte, oft aber auch längere Zeit sich constant erhielt. Die Töne selbst hörten sich wie ein Summen an, das vernehmlicher wurde, wenn man das aus dem längeren Heberarm ausfliefsende Wasser auf ein untergestelltes Bret fallen liefs, um so einen ruhigeren Abfluſs in das Auffangegefäſs zu bewirken. Bei genauerem Zusehen fand sich die Quelle der Töne an dem Eingange in den kurzen Schenkel, der unmittelbar in das Wasser des Trogs ragte und zwar dann, sobald der Heber nicht völlig angefüllt war, sondern mit der Flüssigkeit sich auch noch Luft hindurch drängte.

Die Entstehungsweise dieser Töne liefs, nach aufmerksamer Beobachtung, folgende Erklärung zu. In Figur 8 Taf. III und den folgenden Figuren stellt abs das Heberrohr, AB das Niveau des Wassers im Troge vor, alles horizontal Schraffirte deutet Wasser, die weifs gelassenen Stellen im Heberrohr dagegen Luftblasen an. Fig. 8 versinnlicht den

1) So eben erfahre ich zu meinem grofsen Bedauern, dafs der talentvolle Verfasser der vorstehenden Abhandlung am 15. Juli mit Tode abgegangen ist.

Moment, in welchem das Niveau *AB* sich gerade so weit gesenkt hat, dafs das obere Ende *a* des kürzen Schenkels noch eben unter Wasser taucht. In einer geschickten Regulirung des, nach dem Troge gehenden, Zuflusses, einer entsprechenden Hebung des einen Endes *B* des Troges, oder auch in einer sicheren Aenderung der Stellung des Hebers würde man Mittel haben, den in Fig. 8 Taf. III dargestellten Ausfluſs constant zu erhalten. Ueberläſst man die Sache sich selbst, so wird bei einem bestimmten Verhältniſs des Ab- und Zuflusses das Niveau *AB* sich tiefer stellen als der Punkt *a*. In Folge hiervon würde ein Eindringen von Luft in den kürzern Schenkel stattfinden. Ist das Niveau aber nicht schon zu tief gesunken, so kann hinter der Luftmasse wiederum ein Abschluſs durch Flüssigkeit, nämlich dadurch, daſs letztere vermöge der Capillarwirkung in die Höhe steigt, und so das eine Ende *ab* wieder zustopft, zu Stande kommen. Dieser Moment ist in Fig. 9 versinnlicht. Begreiflicher Weise wird sich dieser Vorgang wiederholen können: eine zweite Luftblase kann eintreten, ein zweiter Abschluſs derselben durch cappillares Ansteigen an *a* kann erfolgen, ein Zustand der durch Fig. 10 dargestellt ist, in welchem gerade die erste Luftblase bis *x'*, die zweite bis *x* vorgeschritten ist. Beim weiteren Verlauf wird sich die Sache wie in Fig. 11 gestalten: Das Heberrohr wird eine Reihe von Luftblasen enthalten, die von einander durch Flüssigkeit getrennt sind. Setzt man voraus, das eine Ende *a* rage höher über das Niveau *AB* hinweg als bisher, so wird die capillare Aufsteigung bis zum gänzlichen Abschluſs des Endes *ab* längere Zeit gebrauchen, während dieser längeren Zeit wird auch eine gröſsere Luftblase eingedrungen seyn und man begreift, wie auch eine, durch Fig. 12 versinnlichte, Erscheinung schlieſslich zum Vorschein kommen kann, bei welcher die einzelnen Luftblasen durch einzelne Flüssigkeitsringe von einander getrennt sind.

Demnach zeigt sich als Quelle der ganzen Blasenbildung im Heberrohr die bei *a* stattfindende Capillarwirkung. Fällt letztere weg, oder ist sie nicht hinreichend stark, oder wirkt

sie entgegengesetzt wie bei Wasser, so findet auch keine Blasenbildung im obigen Sinne statt. Die Erscheinung wird sich also nicht zeigen lassen mit Quecksilber, sie wird ferner aufhören, sobald das Niveau bei einer gehörig weiten Heberröhre zu tief gesunken ist.

Das Eindringen der Luftmasse und ihr Abschluſs durch das aufgestiegene Wasserquantum wird in einem ganz bestimmten Tempo vor sich gehen, falls die nöthigen Bedingungen erfüllt werden. Ist das Rohr nicht zu weit, dagegen umgekehrt die Wassermasse im Troge oben weit ausgedehnt, so wird der Abfluſs durch ersteres nur ein langsames Sinken des Niveau's AB zur Folge haben. Das einmal eingetretene Tempo wird dann auch eine merkliche Zeit constant bleiben. Dasselbe könnte man aber auch bei rascherem Abfluſs durch eine geeignete Haltung und Neigung des Hebers oder auch durch eine geeignete Verstellung des Endes B des Troges erzielen. Dieses Tempo macht sich dem Ohre aber auch bemerklich, da das Eindringen der Luft mit einer gewissen Heftigkeit erfolgt. Ist es rasch genug, so tritt eben eine Wahrnehmung eines Tons ein, welcher um so höher, je schneller der Luftabschluſs bei a geschieht, d. h. je rascher die Capillaransteigung sich vollzieht. Sinkt das Niveau rasch, so sinkt auch dem entsprechend schnell die Tonhöhe; erhält man durch eines der oben angegebenen Mittel möglichst die Gleichheit des Niveau's, so bleibt auch der Ton derselbe. Um diesen zu ändern, habe ich mich darauf eingeübt, mit der linken Hand den Heber gehörig zu fassen und mit der rechten die kleinen feinen Verstellungen zu erzielen. Es muſs dieſs, wie gesagt, eingeübt seyn, insbesondere, da man mit aufmerksamem Ohre auch die leisen summenden Töne verfolgen muſs. Will man freilich letztere verstärken, so kann man dieſs durch einen Kautschukschlauch, dessen eines Ende man in das Wasser des Trogs legt, während das andere ins Ohr gesteckt wird.

Die Ueberschrift dieser Mittheilung deutet aber auch noch auf etwas anderes hin, nämlich eine Zählung der Klangpulse. Um möglichst vollständig die nun zu erwähnende Erschei-

nung zu erhalten, wählt man am besten Röhren, deren inneres Caliber zwischen 3 und 5 Millimeter beträgt. Läfst man in solche Röhren eine Luftblase eintreten, so wird diese bei verticaler Stellung jener sich in die Höhe bewegen und zwar mit verschiedener Geschwindigkeit; bei einer bestimmten Gröfse wird sie sich aber, auch bei verticaler Stellung, an dem Orte wo sie sich einmal befindet, halten oder doch nur sehr langsam fortbewegen. Es hängt diefs eben von gewissen Dingen ab, welche sind: Caliber der Röhre, Füllflüssigkeit, eingelassenes Gasquantum, deren einzelne Einflüsse hier nicht erörtert werden sollen. Speciell wählte ich zu den Versuchen, worauf sich die Figuren 13 und 14 beziehen, eine Röhre, deren innerer Durchmesser 4,2 Millimeter betrug bei einer Länge von 40 Centimeter. Auf letztere kommt es jedoch nicht sowohl an.

Nachdem diese Röhre an einem Ende, wie Fig. 13 Taf. III zeigt, umgebogen ist, fülle man sie und tauche das kürzere Ende in den Trog oder überhaupt ein passendes mit Wasser gefülltes Gefäfs, um den Wasserabfluſs zu erzielen. Sind die Töne eingetreten, deren Entstehungsweise im Vorausgehenden auseinandergesetzt wurde, so regulire man ihre Höhe, indem man vorher eine Orgelpfeife oder sonst ein Instrument benutzt, um sich einen Ton anzugeben. Für die angedeutete Röhre empfiehlt sich der Ton $c = 256$ Schwingungen oder auch die tiefere Octave hiervon $= 128$ Schwingungen. Man wird nun durch geschicktes Halten des Hebers bewirken, dafs der, beim Abfluſs sich bildende, Ton auch ein c ist, entweder ein höheres oder ein tieferes wie das, mittelst der Pfeife angegebene, oder auch wohl hiermit im Einklange steht. Ob letzterer vorhanden, wird nicht leicht von jedem Beobachter erkannt werden können, da die Klangfarbe des Pfeifentons von der des Hebertons wohl ziemlich verschieden ist. Ist nun ein c eingetreten, so schliefse man im Moment den längern Schenkel oder auch den kürzern mit dem Finger zu. Sieht man, dafs die Luftbläschen sich rasch nach oben bewegen, so ist der Heberton nicht der richtige. Man regulire letzteren dann so, dafs er die

iefere Octave des vorigen wird und schliefse, falls diese sich hören läfst, rasch wieder das eine Ende ab. Steigen die Luftblasen wiederum in die Höhe, so wiederholt man dieselbe Operation mit der nächst tieferen Octave, bis eben die Luftblasen beim Schliefsen des einen Endes wie festgebannt stehen bleiben. Man kann dann den Heber wegnehmen, horizontal auf einen Tisch legen und bequem eine Zählung der Blasen, sowie eine etwaige Messung ihrer Länge vornehmen. Wem der Versuch schön gelingt, wird n der That durch dieses Experiment überrascht werden. Die Figur 13 Taf. III stellt die Erscheinung für das erste *c*, bei welchem die Blasen sich ganz ruhig hielten, vor, und zwar so wie sie dem Auge sich zeigt. In Wirklichkeit müfste der innere Durchmesser der Röhre, nämlich 4,2 Millimeter, auch als Blasendurchmesser angenommen werden, bestimmte Brechungen des Lichts[1]) bewirken, aber bei diesem Blasendurchmesser eine scheinbare Vergröfserung. In unserer Figur ist er mit Rücksicht auf letztere zu 5,5 Mllm., dem Augenschein gemäfs, angenommen worden. Zählt man von der Stelle *x* an die Blasen, so wird man deren 16 erhalten. Im kurzen Schenkelstück läfst man am besten die Blasen bei der Zählung weg, da hier in der Regel wegen der Biegung ein Zusammengehen zweier Blasen, oder sonstige Unregelmäfsigkeiten stattfinden.

Man schreite nun zur Fixirung eines zweiten Tons. Ich habe die tiefere Quinte des vorhergehenden *c* gewählt. Die Fixirung liefert eine Erscheinung wie die der Fig. 14 Taf. III. Man zähle von *x* an die Blasen, so wird man deren 11 erhalten. Bedenkt man, dafs es schwierig ist die genauen Tonhöhen gerade im Momente zu fixiren, so mufs das Verhältnifs 11 : 16 nahezu wie 2 : 3 angesehen werden und der Versuch ist als ein gelungener zu bezeichnen. Das Wahrnehmen dieser tieferen Quinte von *c* machte mir schon einige Schwierigkeiten; noch schwieriger wurde mir die Erkennung der tiefern Octave. Ich schliefse daraus,

1) Sitzungsberichte d. Ges. z. Beförderung d. gesammten Naturwiss. in Marburg. Jahrg. 1866, Seite 43.

dafs diese letztere das doppelt Contra C mit 16 Schwingungen ist und mithin das durch Fig. 13 dargestellte das Contra C mit 32 Schwingungen war. Diese Versuche sind sehr geeignet um zu prüfen, wie weit man in die Tiefe herab noch Töne als solche zu erkennen vermag.

Man könnte unter Nichtbeachtung der obigen Erklärungsweise versucht seyn zu glauben, die Blasen bildeten sich erst im Momente des Schliefsens des einen Endes und seyen vorher als solche noch nicht vorhanden. Um hierüber ins Klare zu kommen, entscheidet einmal der Umstand, dafs man bei langsamem Tempo der Pulse die Blasen während der Bewegung einzeln verfolgen kann. Wird anderenfalls die Bewegung schneller, so kann man den Versuch im Dunklen anstellen und elektrische Funken als momentane Beleuchtung anwenden. Thut man dieſs, so wird man die ganze Reihe der Blasen im Moment wahrnehmen. Will man nicht ins Dunkle gehen, so kann man vor dem Heberrohr eine Lochscheibe rotiren lassen, und wird hier jene Erscheinungen erhalten, worüber Hr. Töpler in diesen Annalen (Bd. 129. S. 106) vor einiger Zeit eine Abhandlung mittheilte. Aus alle dem ergiebt sich, dafs die Blasen während der Bewegung fertig gebildet vorhanden sind.

Ich habe zu meinen Versuchen nur Wasser angewendet. Wollte man andere Flüssigkeiten z. B. Alkohol nehmen, so würde sich manches ändern. Insbesondere würde man die oben beschriebene Röhre für Alkohol nicht wohl anwenden können, weil die Luftblasen im Alkohol sich bei diesem Caliber der Röhre schon ziemlich schnell bewegen, selbst wenn sie so grofs oder noch gröfser sind wie in Fig. 14 Taf. III.

Marburg d. 22. April 1867.

VII. *Ueber einige Verbindungen des Platin- und des Goldchlorids; von Rudolph Weber.*

Platinchlorid und chlorsalpetrige Säure.

Bei der Bereitung von Platinchloridlösung scheidet sich unter gewissen Bedingungen ein gelber, schwerer Niederschlag ab, welcher sich beim Verdünnen der sauren Lösung wieder anflöst. Nach den Angaben von Rogers und Boyé[1]) erzeugt sich ein gelbes, in Wasser unter Entwicklung von Stickoxyd sich lösendes Product, wenn Chlorplatin mit Königswasser abgedampft wird. Dasselbe wird von den genannten Chemikern für eine Verbindung von Platinchlorid mit Stickoxydgas gehalten.

Ich habe beobachtet, dafs beim Vermischen einer Auflösung von Platinchlorid mit rauchender Salpetersäure ein gelber Niederschlag entsteht, und dafs bei Zusatz einer entsprechenden Menge der Säure das Platin zum gröfsten Theile gefällt wird. Dieser gelbe Niederschlag ist in einem Ueberschusse von rauchender Salpetersäure nicht erheblich löslich; er sondert sich aus der stark sauren Flüssigkeit rasch ab. Um den Körper zu isoliren, hebt man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, bringt die breiige Masse auf einen mit Asbest verstopften, bedeckten Trichter und breitet die von der gröfsten Menge anhaftender Flüssigkeit befreite Masse auf einem Stück Dachziegel aus, welchen man dann unter den Exsiccator legt. Die für diesen Zweck benutzte Platinlösung darf keinen grofsen Ueberschufs von freier Salzsäure enthalten, weil letztere die Fällung erschwert.

Der auf dem Ziegelsteine ausgetrocknete Körper ist braungelb gefärbt, pulverförmig und zerfliefslich. Bei Berührung mit Wasser löst er sich rasch unter Entbindung von Stickoxyd auf; es entsteht eine Flüssigkeit, welche die Farbe und das Verhalten einer Auflösung von Platinchlorid zeigt.

1) Erdmann's Journ. Bd. 26, S. 150.

Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch Ermittelung des Gehaltes desselben an Platin, an Chlor und an Stickstoff festgestellt. Zur Bestimmung des Platins und des Chlors wurde eine gewogene Menge der Substanz in den kurzen, zugeschmolzenen Schenkel eines knieförmigen Glasrohres gebracht, dessen längerer Schenkel in einen Kolben, durch dessen Verschlufskork das Rohr geführt worden war, mündete. Der Kolben enthielt etwas Ammoniakflüssigkeit. Durch starkes Erhitzen wurde die Substanz zersetzt; es wurde das zurückbleibende Platin direct und das vom Ammoniak aufgenommene Chlor als Chlorsilber gewogen. Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde die Substanz in einem Verbrennungsrohre (in einer Atmosphäre von Kohlensäure) zersetzt und das über eine hinreichend lange Schicht glühender Kupferspähne geleitete gasförmige Product über verdünnter Kalilauge aufgefangen und gemessen.

Es wurden folgende Versuchsresultate erhalten:

Substanz	Platin	Platin in Proc.	Chlorsilber	Chlor in Proc.
1,304	0,528	40,49	2,282	43,28
1,384	0,566	40,90	2,470	44,12

Substanz	Stickstoff in Cubik-Centim.	Stickstoff in Proc.
1,293	54	5,22
1,060	42	4,96

Der Stickstoff ist in diesem Körper in einer Verbindung enthalten, welche durch Berührung mit Wasser salpetrige Säure erzeugt. Das bei der Zersetzung derselben mit wenig Wasser entbundene Stickoxyd entsteht durch Zerlegung der chlorsalpetrigen Säure, ist ein secundäres Product. Stickoxyd wird nicht erzeugt, wenn man den Körper in Kalilauge einträgt. In diesem Falle findet die Zersetzung ohne Gasentwickelung statt und die von dem dabei entstehenden gelben Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthält salpetrigsaures Kali; sie scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung reichlich Jod aus.

Die Zusammensetzung dieses Körpers kann durch die Formel

$$PtCl_2 + NO_2Cl + HO$$

ausgedrückt werden. Mit dieser Annahme steht sowohl das Resultat der Analyse als das Verhalten des Körpers zu alkalischen Flüssigkeiten im Einklange. Die nach dieser Formel berechneten Mengen Platin, Chlor und Stickstoff betragen: Platin 40,42, Chlor 43,24, Stickstoff 5,41.

Der Gehalt an Chlor beträgt um die Hälfte mehr als die Menge des Chlors, welches mit dem vorhandenen Platin zu Platinchlorid verbunden ist. Aehnliche, aber wasserfreie Verbindungen der chlorsalpetrigen Säuren mit Chlormetallen (Chlorzinn, Chlortitan, Eisen- Aluminiumchlorid, Antimonsuperchlorid) hat der Verfasser früher beschrieben[1]). Die Darstellung der wasserfreien Platinverbindung ist dem Verf. noch nicht geglückt.

Platinchlorid und Chlorwasserstoff.

Wenn eine von Salpetersäure befreite Auflösung von Platinchlorid, wie dieselbe durch Lösen von Platin in Königswasser und durch Erhitzen der Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure entsteht, im Exsiccator neben Schwefelsäure und Kalk verdunstet, so bilden sich prismatische, braunroth gefärbte, sehr zerfliefsliche Krystalle einer Verbindung von Platinchlorid, Chlorwasserstoff und Wasser.

Die Zusammensetzung dieser Krystalle wurde durch Ermittelung ihres Gehaltes an Chlor und Platin bestimmt; es wurde die Substanz durch Erhitzen in einem knieförmigen Rohre zersetzt, das verflüchtigte Product in Ammoniak aufgefangen und das ausgeschiedene Platin direct gewogen. Folgende Versuchsresultate wurden erhalten:

Substanz	Platin	Platin in Proc.	Chlorsilber	Chlor in Proc.
1,150	0,433	37,65	1,895	40,73
1,247	0,472	37,86	2,032	40,33
0,976	0,367	37,60	1,597	40,55

Die Menge des in dieser Verbindung enthaltenen Chlors ist um die Hälfte gröfser als die Menge des dem Platinchloride angehörenden Chlors. Die Formel

$$PtCl_2 + HCl + 6HO$$

1) Pogg. Ann. Bd. 118, S. 471; Bd. 123, S. 347.

drückt die Zusammensetzung dieses Körpers aus. Nach derselben berechnet sich der Gehalt an Platin und Chlor:

Platin 37,94, Chlor 40,58 Proc.

Die Trennung des Platinchlorids von der Chlorwasserstoffsäure und dem Wasser findet verhältnifsmäfsig schwierig statt, und erfolgt nicht vollständig, wenn die Verbindung selbst während mehrerer Stunden auf circa 110° erhitzt wird. Die in einem Luftbade der Temperatur von 105 bis 110° während zwei Stunden (in einem offenen Tiegel) ausgesetzte Substanz hatte einen Gewichtsverlust von 20,5 Proc. erlitten und enthielt noch 32,57 Proc. Chlor. Wäre alle Salzsäure und alles Wasser entfernt worden und reines Platinchlorid zurückgeblieben, so hätte der Gewichtsverlust 34,77 und der Chlorgehalt des Rückstandes 27,06 Proc. betragen müssen. Selbst als diese Substanz während circa zwei Stunden auf eine Temperatur von 115° erhalten wurde, verlor sie nur am Gewichte 23,2 Proc. und hinterliefs einen Rückstand, dessen Gehalt an Chlor 31,20 Proc. betrug. Bei stärkerem Erhitzen wird leicht ein Theil des Platinchlorids in Platinchlorür umgewandelt. Letzteres löst sich, wenn die Substanz mit Wasser übergossen wird, ganz oder theilweise mit auf, namentlich, wenn ein Theil der Verbindung von Salzsäure und Platinchlorid unzersetzt geblieben ist. Die entstandene Lösung besitzt eine erheblich dunklere Farbe als die Auflösung des gewöhnlichen Platinchlorids.

Diese Verbindung und das krystallisirte Doppelsalz von Chlorplatin und Chlornatrium,

$$Pt\,Cl_2 + Na\,Cl + 6\,HO$$

enthalten dieselbe Anzahl von Atomen Krystallwasser. Sie unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nur dadurch, dafs an Stelle des Na in der andern Verbindung H enthalten ist. Leider läfst sich wegen der Zerfliefslichkeit der Verbindung von Chlorplatin und Chlorwasserstoff eine Ermittelung der Krystallgestalt dieser Verbindung nicht ausführen.

Goldchlorid und Chlorwasserstoff.

Die Auflösung von Gold in Königswasser hinterläfst beim Verdunsten Krystalle, welche saures Goldchlorid genannt werden, und welche bekanntlich aufser Goldchlorid Chlorwasserstoff enthalten. Ich habe die Zusammensetzung der Krystalle ermittelt, welche beim Verdunsten von Goldchloridlösung neben Kalk und Schwefelsäure im Exsiccator sich bilden, habe den Gehalt an Gold und an Chlor nach der oben beschriebenen Methode bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Substanz	Gold	Gold in Proc.	Chlorsilber	Chlor in Proc.	
1,216	0,603	49,58	1,749	35,60	1
1,106	0,550	49,71	1,585	35,44	
0,990	0,489	49,39	1,410	35,21	2
1,067	0,526	49,29	1,519	35,23	

Die Zusammensetzung dieser Krystalle läfst sich durch die Formel:

$$AuCl_3 + HCl + 6HO$$

ausdrücken. Nach derselben berechnet sich der Gehalt an Chlor und an Gold:

Gold 50,00 Proc., Chlor 36,03 Proc.

Bei den Verbindungen des Chlorgoldes mit Chlorwasserstoff und mit Chlornatrium findet nicht, wie bei den Platinverbindungen, eine Uebereinstimmung in dem Gehalte an Krystallwasser statt. Ich habe das Gold-Natriumdoppelsalz durch Verdunsten einer mit kohlensaurem Natron versetzten Auflösung des sauren Goldchlorids bereitet und gut ausgebildete Krystalle untersucht. Die Krystalle wurden durch starkes, anhaltendes Erhitzen in einem knieförmigen Glasrohre zersetzt, die Menge des Goldes und des übergehenden Chlors ermittelt. Es wurde ermittelt:

Gold 48,33 Proc., 48,48 Proc., 48,67 Proc.
Chlor 26,21 Proc., 26,14 Proc., 26,16 Proc.

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel:

$$AuCl_3 + NaCl + 5HO,$$

nach welcher der Gehalt an Gold 48,34 Proc., die Menge

des Chlors (an Gold gebunden) 26,14 Proc. sich berechnet. Nach der Formel

$$Au Cl_3 + Na Cl + 4 HO,$$

welche bisher angenommen ist, berechnet sich der Gehalt an Gold 49,42 Proc. und an Chlor (mit Gold verbunden) 26,75 Proc. Die Versuchsresultate stimmen mit der ersteren Formel besser überein, als mit der letzteren.

Den Wassergehalt des Chlor-Gold-Kalium-Doppelsalzes habe ich mit dem nach der bekannten Formel dieses Salzes

$$Au Cl_3 + K Cl + 5 HO$$

berechneten übereinstimmend gefunden.

Ich habe versucht, Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Zinnchlorid, Chloraluminium, Chlormagnesium hervorzubringen, habe die Chloride in concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösungen im Exsiccator verdunstet. Hierbei resultirten aber nur wasserhaltige Salze, deren Gehalt an Krystallwasser den bekannten Formeln entspricht.

VIII. *Ueber die Fortpflanzung der Elektricität in sehr verdünnten elastischen Flüssigkeiten und besonders über die Schichtung des elektrischen Lichts bei dieser Fortpflanzung;*

von A. de la Rive.

(*Arch. d. sciences phys. etc. Juillet* 1866, ausführlich in d. *Mém. de la Soc. de phys. et d'hist. nat. de Genève, T. XVII,* im kurzen Auszuge schon in d. *Compt. rend.* 1863, *Avr.*)

---

§. 1. Allgemeine Betrachtungen.

Man hat lange angenommen, dafs während die Gase dem Durchgange der Elektricität einen mehr oder weniger grofsen Widerstand leisten, das Vacuum dieselbe sehr gut

leite. Allein die Anwendung des Rühmkorff'schen Inductionsapparats, welcher die Fortpflanzung der Elektricität in verdünnten Gasen auf die zweckmäfsigste und sicherste Weise zu studiren erlaubt, hat gezeigt, dafs es, damit sie zu Stande komme, nur der Gegenwart der kleinsten Menge wägbarer Substanz im Raume bedarf, während das absolute Vacuum sie vollständig hemmt. Es sind besonders die schlagenden Versuche des Hrn. Gassiot, welchen man den Beweis dieses so wichtigen Satzes verdankt, obwohl derselbe schon aus früheren Untersuchungen, wenn auch nicht vollständig angenommen, doch wenigstens als indirecte Folgerung vorausgesehen wurde [1]). Es gelang Hrn. Gassiot, dieses direct und streng zu erweisen, indem er mit einem fast absoluten Vacuum arbeitete, dargestellt dadurch, dafs er in mit verdünnter Kohlensäure gefüllten Röhren Kalistücke brachte, darin erhitzte und erkalten liefs [2]).

Seitdem hat der sinnreiche englische Physiker eine Bestätigung seiner ersten Resultate erhalten, indem er, statt des Rühmkorff'schen Inductionsapparats, mit einer Wasserbatterie von mächtiger Spannung operirte [3]).

Man kann also als vollkommen bewiesen annehmen, dafs eine Fortpflanzung der Elektricität durch das absolute Vacuum nicht stattfindet und dieselbe nur durch Vermittlung eines wägbaren Mediums geschieht, welches zwar äufserst zart seyn kann, aber nichts desto weniger nothwendig vorhanden seyn mufs.

Die elastischen Flüssigkeiten, welche lange Zeit für so unvollkommene Eelektricitätsleiter galten, dafs man sie als analog den isolirenden Körpern, wie Glas und Harz betrachtete, können also, wenn sie bis zu einem gewissen Grade verdünnt sind, die elektrischen Entladungen so gut leiten, dafs sie auf die Magnetnadel wirken und wie die Volta'schen Ströme von einem Magnet influencirt werden.

Der Durchlafs der Elektricität durch elastische Flüssig-

1) A. de la Rive, *Traité de l'électricité, T. II, p.* 112.
2) Gassiot, Auszug in dies. Ann. Bd. CXII, S. 156.
3) *Proceedings of the Roy. Society Vol. XII, p.* 329.

keiten bietet gewisse specielle Charaktere dar, durch welche er eins der wichtigsten physikalischen Phänomene wird.

Zuvörderst scheint die Thatsache, dafs ein Gas nur bei einem bestimmten Grade von Verdünnung die Elektricität leitet, unverträglich damit zu seyn, dafs das absolute Vacuum kein Leiter ist. Denn, wenn es die Materie ist, welche die Elektricität fortpflanzt, so scheint es, diese Fortpflanzung müsse desto leichter geschehen, als diese Materie in gröfserer Menge vorhanden ist. Dem ist aber nicht also, und die Erfahrung lehrt, dafs es zwischen dem absoluten Vacuum und einem Gase unter atmosphärischem Druck einen Grad von Verdünnung giebt, bei welchem dieses Gas (2mm,5 Druck z. B. für Wasserstoff) ein Maximum von Leitungsfähigkeit oder ein Minimum von Widerstand besitzt. Dieſs scheint zu beweisen, dafs die Anordnung (*disposition*) der Theilchen gegeneinander, unabhängig von ihrer besonderen Natur, einen grofsen Einfluſs auf die Leitungsfähigkeit der gasigen Media habe.

Ein nicht minder wichtiger Charakter der Elektricitätsfortpflanzung durch elastische Fluida ist die Entstehung von Streifen, die Schichtung des elektrischen Lichts, welche sich zeigt, wenn das Gas einen hinreichenden Grad von Verdünnung erlangt hat, um die elektrische Entladung, d. h. den elektrischen Strom leicht hindurch zu lassen. Diese Schichtung hatte man anfangs der Anwendung der Inductions-Elektricität und den dabei vorkommenden zwei Strömen von abwechselnd entgegengesetzter Richtung zugeschrieben. Allein mehrere Physiker und namentlich Hr. Gassiot haben dieselbe auch mit der Elektricität der gewöhnlichen Elektrisirmaschine und besser noch mit der einen Volta'schen Säule von hoher Spannung erhalten, obwohl bei diesen Arten der Elektricitätserregung die Entladungen oder Ströme nur in einer einzigen Richtung stattfinden.

Durch das Studium dieser Schichten in einer grofsen Anzahl von Röhren, die mehr oder weniger verdünnte Dämpfe oder Gase enthielten, hat Hr. Gassiot erkannt, dafs ihre Anzahl, Farbe, Gestalt und gegenseitige Lage abhängig ist

sowohl von dem Verdünnungsgrade des elastischen Fluidums, als auch von der Mächtigkeit der elektrischen Batterie. Wenn man in die Kette der Batterie eine Säule destillirten Wassers einschaltet, deren Länge man durch Näher- oder Fernerstellen der dem Strom einführenden Platindrähte verändern kann, wodurch auch der gesammte Widerstand verändert wird, so kann man in einer und derselben Geifsler'schen Röhre alle eben bezeichneten Verschiedenheiten in der Schichtung des elektrischen Lichtes hervorbringen. Diese Erscheinungen verändern sich mit der Kraft der Spannung so regelmäfsig, dafs sie den Grad der Spannung in einer *geschlossenen* Kette anzeigen, wie es Goldblätter durch ihre Divergenz an den Polen einer *offenen* Säule thun.

Bevor ich zum näheren Studium dieser Schichtung des Lichtes und damit zum wesentlichen Gegenstand dieser Arbeit übergehe, will ich einige Worte sagen über die Fortpflanzung der Elektricität in Gasen überhaupt.

Im J. 1863 machte ich einige vorläufige Versuche über das Leitvermögen etlicher Gase, namentlich von Wasserstoff, Stickstoff und atmosphärischer Luft. Ich erkannte die grofse Ueberlegenheit des Wasserstoffs in dieser Beziehung, und wies nach, dafs Säulen von diesen drei Gasen, wenn sie bis nahe zum Maximum ihrer Leitungsfähigkeit verdünnt worden, sich wie die besten Leiter verhalten, was den Einfluſs ihrer Länge und ihres Durchmessers auf die Intensität der durchgelassenen Elektricität betrifft. Seitdem hat Hr. Morren die von ihm beim sorgfältigen Studium dieses Gegenstandes erhaltenen Resultate veröffentlicht und dabei für einige der Gase gezeigt, unter welchem Druck sie das Maximum ihrer Leitungsfähigkeit besitzen[1]).

Zur Vervollständigung dieses Studiums sind indefs noch einige Bestimmungen und Untersuchungen zu machen, namentlich in Betreff des Einflusses der Temperatur und der Gegenwart verschiedener Dämpfe in den verdünnten Gasen. Diefs ist eine Arbeit, die mich beschäftigt und die ich ver-

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. IV, T. IV, p.* 325. (Ann. Bd. 130, S. 612.)

öffentlichen werde, sobald die neuen Untersuchungen, die ich unverweilt vorzunehmen hoffe, beendigt seyn werden.

Für jetzt begnüge ich mich, hier einige Resultate beizubringen, welche mir beim Studium der Fortpflanzung der Elektricität in Metalldämpfen zu erhalten gelang, und, obwohl noch unvollständig, nicht ohne Interesse seyn werden. Zuerst ist jedoch nöthig, dafs ich kurz das Verfahren beschreibe, welches ich sowohl zur Erregung als zur Messung der Elektricität bei meinen Versuchen anwende.

Die Elektricität wird erregt durch einen Rühmkorff'schen Apparat von mittlerer Kraft, mittelst zweier grofsplattigen Grove'schen Becher und eines gewöhnlichen Unterbrechers. Die so erzeugte Elektricität besteht zwar aus abwechselnd entgegengesetzten Entladungen, und, wenn man daher nur gute Leiter, wie Metalldrähte und selbst destillirtes Wasser, in der Kette hat, bekommt man keine Ablenkung am Galvanometer, weil die Ströme von entgegengesetzter Richtung und gleicher Intensität sind, sie also bei ihrer sehr raschen Aufeinanderfolge sich in ihrer Wirkung aufheben. Allein, wenn die Kette ein elastisches Fluidum, selbst ein sehr verdünntes enthält, bewirkt der Widerstand desselben, dafs der eine von ihnen vorwaltet, und die Vorgänge so sind, wie wenn blofs die Entladungen in der einen Richtung durchgingen. Diese Verschiedenheit entspringt daraus, dafs vermöge der Constructionsart des Apparats die beiden inducirten Ströme, obwohl gleich an Quantität, doch nicht gleiche Spannung haben, so dafs, wenn ein unvollkommener Leiter, wie ein mehr oder weniger verdünntes Gas, in die Kette gebracht wird, blofs einer der Ströme oder wenigstens ein viel stärkerer Antheil von ihm durchgeht, was dann bewirkt, dafs die Reihe der Ströme nur eine einzige und dieselbe Richtung hat.

Um die Intensität der durchgelassenen Ströme zu messen, schaltete ich einen mit destillirtem Wasser gefüllten Glastrog von 20 Centm. Länge, 5 Centm. Breite und 3 Centm. Tiefe ein. Zwei Platinplatten an den Enden dieses Troges, genau so grofs wie der Querschnitt der Wasserschicht, dien-

ten zur Einführung dieses Wassers in die Strombahn. Zwei Platindrähte, jeder eingelassen in eine Glasröhre, wurden von starken Stativen senkrecht gehalten, in der Art, dafs sie mit ihren unteren Enden, die nach Wollaston's Vorschrift nur ein Millimeter zum Glase hervorragten, in das destillirte Wasser tauchten, während ihre oberen Enden verbunden wurden mit den Enden eines Galvanometerdrahts, dessen Windungen gut isolirt waren. Die Stative, welche die Drähte trugen, waren längs einer Skale verschiebbar, solchergestalt, dafs die in Wasser getauchten Enden der Drähte einander möglichst nahe und fast bis zur ganzen Länge der Wasserschicht von einander entfernt werden konnten. Mittelst einer Mikrometerschraube konnte man den Abstand der beiden Platinspitzen verändern und bis auf ein Zehntel-Millimeter messen. Diese beiden Spitzen leiteten von dem durch das Wasser des Troges gehenden Strom einen fast unmerklichen Antheil ab, der jedoch hinreichte, die Magnetnadel deutlich in Bewegung zu setzen. Bei einem Strom von constanter Intensität hängt der abgeleitete Antheil von dem gegenseitigen Abstand der beiden Spitzen ab, und, wenn die Intensität veränderlich ist, mufs man diesen Abstand der Spitzen verändern, damit die Angabe des Galvanometers constant bleibe, welche in jedem Fall den abgeleiteten Antheil mifst und sonach auch, nach einem leicht festzustellenden Verhältnifs, die absolute Intensität des Stroms.

Der Apparat, dessen ich mich beim Studium der Fortpflanzung der Elektricität durch Metalldämpfe bediente, besteht aus einem grofsen Glasballon, versehen mit vier Tubulaturen und getragen von einem Fufs. Die beiden, an den Enden des horizontalen Durchmessers befindlichen Tubulaturen sind versehen mit Stopfbüchsen, durch welche Metallstäbe gehen; letztere verlaufen in Spitzen von Metall oder Kohle, zwischen welchen mittelst einer Batterie von 60 bis 80 Bunsen'schen Zahlen ein Volta'scher Bogen erzeugt wird. Die beiden Tubulaturen am Ende des vertikalen Durchmessers lassen Messingstäbe hindurch, endigend in Metallkugeln, zwischen welchen zu gleicher Zeit eine Entladung

(*jet électrique*) des Rühmkorff'schen Apparates stattfindet. Man füllt den Ballon, nachdem er evacuirt worden, mit wohlgetrocknetem Stickgas und verdünnt dieses bis zu einem Druck von 2 bis 3 Mllm. Dann läfst man die elektrische Entladung hindurch, deren Intensität durch das eben beschriebene Ableitungsverfahren gemessen wird.

Nachdem man sich von der Constanz dieser Intensität überzeugt hat, nähert man die horizontalen Metallspitzen einander so weit, dafs der Volta'sche Bogen entsteht, der hier allein als Wärmequelle dient und einige Minuten unterhalten wird. Man sieht alsdann in einem gewissen Moment die elektrische Entladung, die gleichzeitig mit dem Volta'schen Bogen functionirt, sehr bedeutend an Intensität zunehmen. In selbigem Augenblick nimmt diese Entladung, die im Stickgas dunkelrosenroth ist, eine ganz andere Farbe an, die übrigens nach der Natur der Spitzen, zwischen welchen der Volta'sche Bogen übergeht, verschieden ist. Diese neue Erscheinung dauert einige Augenblicke, nachdem der Bogen aufgehört hat, was sogar das Merkwürdigste ist, da sie dann nicht mehr durch den Contrast mit dem Licht des Bogens zu leiden hat.

Der Volta'sche Bogen wurde successive erzeugt zwischen Spitzen von *Silber*, *Kupfer*, *Aluminium*, *Zink*, *Kadmium*, *Magnesium* und *Gaskohle*, also zwischen Substanzen, welche sich alle wegen der hohen Temperatur, denen sie ausgesetzt waren, vergasen konnten.

Mit Silber- und Zinkspitzen hatte die elektrische Entladung eine sehr deutliche blaue Farbe, aber dunkler mit Zink als mit Silber. Mit Spitzen von Kupfer, Kadmium, Aluminium und Magnesium war die Farbe grün, sehr dunkel mit Kupfer, apfelgrün mit Kadmium, und sehr hellgrün mit Magnesium. Mit Aluminium war die Farbe weifslichgrün. Mit Spitzen von Gaskohle hatte die Entladung eine hellblaue Farbe, die beim Aufhören des Bogens bläulicher ward, was von der Bildung von etwas Kohlenwasserstoffgas herrührt. Die Erscheinungen sind am deutlichsten in dem oberen Theil des Ballons, wohin sich die durch den Volta'-

schen Bogen erzeugten Metalldämpfe begeben. Die Schichtungen des elektrischen Lichts sind überdiefs in diesen Dämfen hervortretender als in den verdünnten Gasen.

Die Intensität der elektrischen Entladung nimmt zu durch die Gegenwart der Metalldämpfe in dem Ballon. Diese Zunahme hängt ab von der Natur dieser Dämpfe. Sie ist sehr bedeutend bei *Kupfer-* und *Silberdämpfen*; das Galvanometer steigt rasch von 30° auf 60° im Moment, wo die Entladung durch ihre Farbenveränderung anzeigt, dafs sie in diesen Dämpfen geschieht. Die Zunahme, obwohl weniger grofs, ist noch sehr ausgesprochen im *Aluminium*dampf, viel weniger, nur von 10° auf 20, bei den Dämpfen von *Zink*, *Kadmium* und *Magnesium*. Sehr stark ist sie wiederum bei den Spitzen von Gaskohle, vielleicht wegen Anwesenheit kleiner Mengen von Kohlenwasserstoff.

Ich habe auch Spitzen von *Eisen* und *Platin* untersucht; mit den ersteren beobachtete ich an der elektrischen Entladung eine Farbenveränderung und eine schwache Verstärkung, mit den letzteren dagegen nichts als eine sehr geringe Verstärkung, welche wohl von dem Einflufs der Temperatur auf Erhöhung der Leitungsfähigkeit des Stickgases herrührte, einem Einflufs, der übrigens zu schwach ist, um eine merkliche Rolle bei den vorhergehenden Versuchen zu spielen.

Diese Versuche scheinen mir zu beweisen, dafs die höchstverdünnten Metalldämpfe nicht nur ein bedeutenderes elektrisches Leitvermögen als die übrigen Gase besitzen, sondern auch nach ihrer Natur ein verschiedenes, und dafs die Dämpfe der besten metallischen Leiter auch wiederum die best leitenden sind. Was das Ansehen der elektrischen Entladung betrifft, so hängt deren Farbe von der Natur des Dampfes ab und ist dieselbe wie die des den Dampf liefernden Metalls, wenn es in Verbrennung begriffen ist, und bemerkenswerth genug sind die Schichtungen darin hervorstechender als in den gewöhnlichen verdünnten Gasen [1]).

1) Als ich die obigen Versuche mit den Metalldämpfen anstellte, wufste ich nicht, dafs Hr. Faye analoge gemacht hat (*Compt. rend. de l'acad. T. LIII, p* 493). Er erhielt die Metalldämpfe, durch welche er die

§. 2. Studium der Schichtung des elektrischen Lichts.

Wie bekannt, wird bei einer gewissen Verringerung der Spannkraft des Gases, welches die elektrische Entladung durchläfst, diese Entladung geschichtet, d. h. zerfällt in abwechselnd helle und dunkle Zonen. Die Schichtung beginnt mit dem Auftreten einiger leichten Streifen auf Seite der positiven Elektrode. In dem Maafse man die Spannkraft vermindert, breitet sich dann die anfangs schmale Entladung weiter aus und die Streifen werden breiter. Bald darauf erscheint ein dunkler Raum, welcher das Ende der Lichtsäule von der negativen Elektrode trennt, die sich ihrerseits mit einer bläulichen Atmosphäre umgiebt. Diese Atmosphäre wird erweitert und der dunkle Raum verlängert, in dem Maafse, als die Verdünnung des Gases zunimmt.

Um eine Schichtung des elektrischen Lichts zu erlangen, mufs man die Spannkraft des Gases um so mehr verringern, als es dem Durchgange der Elektricität mehr Widerstand leistet. Beim Wasserstoffgase z. B. sieht man schon bei einer Spannkraft von 18 Mllm. das elektrische Licht, welches aus einem rosigen Faden von 3 bis 4 Mllm. Durchmesser besteht, in sehr nette kreisrunde abwechselnd helle und dunkle Schichten von $\frac{1}{4}$ Mllm. Dicke zerfallen. Diese Streifen, anfangs blofs an der positiven Elektrode auftretend, werden allgemein in dem ganzen Faden, wie lang er auch sey, und in dem Maafse, als der Druck abnimmt, erweitert sich der Faden, bis er das ganze Innere einer Röhre von

Entladung des Rühmkorff'schen Apparates leitete, dadurch, dafs er Metallstückchen auf eine Eisenplatte legte, die in einem luftleeren Ballon durch einen Volta'schen Strom zum Glühen gebracht ward. Allein aufser Zink und Kadmium hat er nicht mit denselben Metallen gearbeitet wie ich, und sein Erhitzungsverfahren ist, besonders bei den wenig flüchtigen Metallen, minder kräftig als das von mir angewandte. Aufserdem war der Zweck seiner Versuche ein anderer wie der meinige. Er beschäftigte sich nicht mit der Bestimmung des Leitvermögens der Metalldämpfe, was bei meiner Arbeit der wichtigste Theil war. Uebrigens erkenne ich, was den Durchgang der Elektricität durch Metalldämpfe betrifft, nichtsdestoweniger die Priorität des Hrn. Faye an. (Diese wäre übrigens wohl schon Humphry Davy zuzuschreiben. P.)

5 Centim. Durchmesser einnimmt. Zugleich nimmt die Dicke der abwechselnd hellen und dunklen Schichten dermaafsen zu, dafs sie unter einem Druck von 2 Mllm. ungefähr 5 Mllm. beträgt. Diese Schichten selbst sind ringförmig, wovon ich mich dadurch überzeugt habe, dafs ich die Röhre, welche das verdünnte Gas enthielt, an dem einen Ende durch eine Glasplatte verschlofs, welche erlaubte, der ganzen Länge nach durch die Röhre zu sehen.

Sobald die Schichten sich zu zeigen beginnen, sieht man, wie gesagt, vor der negativen Elektrode einen dunklen Raum, der sich mit der Abnahme des Drucks vergröfsert, so dafs er zuletzt eine Länge von 10 Centim. hat, eine Länge, die übrigens unabhängig ist von der der Gassäule. Bei aufmerksamer Betrachtung dieses dunklen Raums entdeckt man darin jenseits einer vollkommen schwarzen und scharf begränzten Schicht von 2 bis 3 Mllm. Dicke einen bleichen, blafs rosenrothen Schimmer, welcher nur in vollkommner Dunkelheit sichtbar ist. Dieser Schimmer, der die Gestalt eines Kegels hat, dessen Basis die letzte Schicht der Lichtsäule ist, erscheint nur, wenn der Druck sehr schwach ist und viel geringer als der, unter welchem der dunkle Raum sich zeigt. Er ist begleitet von dem in demselben dunklen Raum stattfindenden Auftreten einiger hellen, ungleich vertheilten Ringe (ich zählte deren vier), welche durch ihre Unbeweglichkeit, ihre wohl bestimmten Umrisse in Contrast stehen zu den unruhigen Streifen der übrigen Lichtsäulen. Fügen wir hinzu, dafs der leuchtende und geschichtete Theil der Säule, welcher bei weitem der längste ist, von dem dunklen und bleichen Theil desto besser und schärfer absticht, als die elektrische Entladung stärker ist.

Die bläuliche Atmosphäre, welche die negative Elektrode umgiebt, erweitert sich auch bedeutend mit Abnahme des Drucks und zwar beinahe in demselben Verhältnifs, wie die Streifen. Zugleich wird ihr Glanz weniger lebhaft und ihr Umrifs weniger scharf. Diese bläuliche Atmosphäre, welche anfangs nur die negative Kugel einhüllt, umgiebt zuletzt bei weiterer Abnahme des Drucks den ganzen die Kugel tra-

genden Metallstift, sobald derselbe nicht mit einer isolirenden Schicht überzogen ist, was beweist, dafs die negative Elektricität eine grofse Neigung hat, in das umgebende Medium überzugehen, sobald dasselbe sehr verdünnt ist.

Die Unruhe der Streifen im hellen Theile der Lichtsäule wird unter einem schwachen Druck von zwei Millimetern sehr beträchtlich. Sie zeigt sich anfangs sehr lebhaft in der Nähe der positiven Elektrode, von welcher das Licht in Gestalt eines sehr erweiterten Kegels ausgeht, welcher mit Abnahme des Drucks immer mehr cylindrisch wird, bis er zuletzt ganz die Gestalt eines Cylinders annimmt, dessen kreisrunde Basis die Elektrode zum Centrum hat, während zugleich die Unruhe der Streifen in der ganzen Säule allgemein ist.

Wenn man die Entladung in einem cylindrischen Pokal bewerkstelligt, zwischen einer Kugel als negativen Elektrode und einem Metallringe, dessen Centrum die Kugel ist, als positiven Elektrode, so erweitert sich die bläuliche Atmosphäre, welche die Kugel umgiebt, unter einem Druck von 2 Mllm. bis zu mehren Centimetern und ihr Umrifs ist mit kleinen sehr langen Fasern besetzt, die gleichsam eine Franse bilden. Diese Fasern bestehen vermuthlich aus Reihen von Molecülen, welche die Entladung fortpflanzen. Sie sind im Wasserstoff, als gutem Leiter, viel ausgeprägter, als in den übrigen Gasen. Dient die Kugel als positive Elektrode, so ist sie umgeben von einer lebhaft rosenrothen Aureole von etwa einem Centm. Durchmesser und sehr netten Schichtungen. Dann kommt ein ringförmiger dunkler Raum, endigend am Ringe, der seinerseits bekleidet ist von einer hell violetten, opalescirenden Hülle.

Der Stickstoff bietet ganz dieselben Erscheinungen dar wie der Wasserstoff. Nur fängt darin die Schichtung des elektrischen Lichts erst unter einem viel geringeren Drucke an. In einer langen Röhre (von einem Meter) ist die Unruhe der Streifen unter einem Druck von 2 Mllm. sogar bedeutender als beim Wasserstoff. Die Streifen scheinen Schraubenlinien zu seyn, begabt mit einer Rotationsbewegung

um die Axe. Das Licht ist auch lebhafter, seine Farbe pfirsichroth statt blafsroth, die Erscheinung eine sehr glänzende. Uebrigens hat man unter dem schwachen Druck von 1 bis 2 Mllm. denselben dunklen Raum in der Nähe der negativen Elektrode, denselben bleichrosenrothen Schimmer in dem dunklen Raum und dieselbe Art von Nebel, von Ringen, die heller als der umgebende Raum sind, dabei unbeweglich und wohl begränzt.

Atmosphärische Luft verhält sich wie Stickgas; nur fand ich die Unruhe der Streifen darin geringer und das Licht weniger dunkelroth, als in letzterem Gase.

Die eben beschriebenen Erscheinungen sind also bis auf geringe Unterschiede genau dieselben im Wasserstoff, im Stickgas und in der atmosphärischen Luft. Sie sind auch dieselben, die Gase mögen trocken seyn, oder Wasserdampf oder Alkoholdampf in mehr oder weniger grofsen Mengen enthalten. Die Unterschiede bestehen nur darin, dafs die Drucke, unter welchen man die verschiedenen Erscheinungen erhält, und die Farben, welche das Licht besitzt, nach der Natur des elastischen Fluidums verschieden sind. Man kann also die besagten Erscheinungen weder von einer elektrochemischen Zersetzung herleiten, die in einem einfachen, wohlgetrockneten Gase auch nicht stattfinden kann, noch von einer, durch die chemische Natur des Fluidums bedingten Action. Offenbar sind sie das Resultat einer mechanischen, den Durchgang der Elektricität begleitenden Action, ähnlich wie Hr. Riefs zuerst gezeigt hat, dafs ein analoges Phänomen unter einer freilich etwas verschiedenen Form in flüssigen und starren Körpern stattfindet.

In verdünnten elastischen Medien würde das Phänomen aus abwechselnden Verdichtungen und Verdünnungen derselben bestehen, erzeugt durch eine Reihe immer mehr oder weniger discontinuirlicher Entladungen des elektrischen Apparats. In der That mag man diese Schichtungen erzeugen durch einen Rühmkorff'schen Apparat, oder eine gewöhnliche Elektrisirmaschine oder eine Armstrong'sche Hydro-Elektrisirmaschine oder selbst durch eine Volta'sche Säule

von hoher Spannung: niemals hat man eine continuirliche Entladung, sondern eine Reihe von Entladungen, die so rasch auf einander folgen, daſs selbst ein Galvanometer die Discontinuität nicht mehr angiebt; allein nichtsdestoweniger ist diese Discontinuität vorhanden, wie Hr. Gassiot gezeigt hat, als er mit einer Grove'schen Batterie von hoher Spannung operirte, die mit denselben Elektroden und in demselben Medium anfangs Schichtungen gab, und später als der Strom continuirlich geworden, einen Volta'schen Bogen.

Uebrigens kann die mechanische Action der Reihe von Entladungen auf das verdünnte elastische Fluidum direct nachgewiesen werden durch die sehr deutlichen Oscillationen der Quecksilbersäule des mit jenem Fluidum in Verbindung gesetzten Manometers, Oscillationen, welche die Fortpflanzung der Elektricität in diesem Fluidum begleiten. Diese Oscillationen steigen auf zwei bis drei Zehntel-Millimeter in Wasserstoff unter dem Druck von 16 Mllm.; sie beginnen merklich zu werden, sowie die Elektricität durchgeht, d. h. bei 36 Mllm. Druck; sie erreichen ihr Maximum, welches drei Zehntel-Millimeter beträgt, zwischen 20 und 12 Mllm. Druck, und nehmen rasch ab von 12 bis 5 Mllm., bei welchem letzteren Druck sie nicht mehr stattfinden. In derselben Röhre von 16 Centim. Länge und 5 Durchmesser beginnen die Oscillationen bei Stickgas und atmosphärischer Luft gleichzeitig mit dem Durchgang der Elektricität unter dem Druck von etwa 20 Mllm., erreichen ihr Maximum von vier bis fünf Zehntel-Millimeter zwischen 12 und 8 Mllm. Druck, und nehmen ab bis zu einem Druck von 2 bis 3 Mllm., bei welchem sie nicht mehr sichtbar sind.

In der Röhre von einem Meter Länge und selbst in der von 50 Centim. konnte ich keine Oscillationen beim Durchgang der elektrischen Entladung mehr wahrnehmen, welch ein Gas auch in diesen Röhren enthalten, und welch einem Druck es auch ausgesetzt seyn mochte. Dagegen beobachtete ich sie sehr deutlich, von einem bis zwei Zehntel-Millimeter, unter Drücken von 30 bis 15 Mllm., in einem mit

verdünntem Wasserstoff gefüllten Pokale von 20 Centim. Höhe und 16 Centim. Durchmesser, in welchem die Elektricität von einer centralen Kugel zu einem mit dieser Kugel concentrischen Ringe von 12 Centim. Durchmesser überging. Dieſs letztere Resultat zeigt, daſs die Abwesenheit der Oscillationen bei den langen Röhren weniger herrührt von dem Gasvolumen, welches geringer ist als das im Pokale des letzten Versuchs, als vielmehr vom Einfluſs der Röhrenwände, welche der Bewegung des Gases hinderlich sind. Dieſs ist auch ein Beweis, daſs die Oscillationen aus einer mechanischen Action entspringen und nicht aus einer Erhöhung der Temperatur. Was die Intensität der Oscillationen betrifft, so hängen sie offenbar von dem mehr oder weniger groſsen Widerstand ab, welchen das gasige Mittel dem Durchgang der Elektricität entgegenstellt, weil die Oscillationen bedeutender sind beim Stickgas als beim Wasserstoff, und weil sie zugleich mit dem Drucke abnehmen, von einem Drucke an, bei welchem die Entladung vollständig geschehen kann und die Intensität der Oscillationen ihr Maximum erreicht.

Die Schichtung des elektrischen Lichts wäre also ein Phänomen analog der Erzeugung der Schallwellen, d. h. ein mechanisches Phänomen, herrührend von einer Reihe isochroner Impulse, welche die Reihe der sehr rasch aufeinander folgenden elektrischen Entladungen auf die verdünnte Gassäule ausübt. Einen neuen Beweis zu Gunsten dieser Betrachtungsweise des Phänomens finden wir in der Störung, welche eine Verschiebung der gasigen Substanz in den Schichtungen hervorbringt und folglich in der Anordnung des elastischen Fluidums, welche das Auftreten derselben erlaubt. Um eine solche Störung hervorzubringen, braucht man nur in die Röhre, welche das verdünnte Gas enthält, während der Strom hindurchgeht, eine neue Portion desselben Gases hineinzulassen, soviel, daſs der Druck um $\frac{1}{4}$ oder höchstens $\frac{1}{2}$ Mllm. steigt. Beim Wasserstoff sind dann die Vorgänge folgende, und zwar die gleichen in Röhren von 15, von 50 und von 100 Centim. Länge.

Man beginnt damit, das Gas bis 2 Mllm. zu verdünnen,

um das Phänomen der Schichtung möglichst ausgeprägt zu erhalten. Dann läfst man eine kleine Menge Wasserstoff eintreten. Geschieht der Eintritt auf Seite der negativen Elektrode, so sieht man sogleich in dem dunklen Raum Streifen von schöner Rosenfarbe entstehen, die den Durchmesser der geschichteten Säule, d. h. der Röhre, haben, aber sehr schmal und scharf sind. Sie pflanzen sich allmählig in der Röhre fort, wobei sie sich mit den älteren, viel breiteren und weniger gut begränzten vermischen. Wenn man darauf mit dem Hineinlassen des Gases einhält, sieht man die leuchtende Säule sich langsam von der negativen Elektrode entfernen und nach und nach ihr ursprüngliches Aussehen wieder annehmen. Geschieht die Einlassung des Gases auf Seite der positiven Elektrode, so sieht man statt der die ganze Breite der Röhre einnehmenden Streifen einen glänzenden Faden von sehr kleinem Durchmesser (2 bis 3 Mllm.), nett gestreift und ganz einer Drahtfeder (*ressort à boudin*) ähnlich, längs der Axe der Röhre vorrücken, im Innern der relativ dunklen Lichtsäule, welche ihrerseits, sowie das Gas anfängt an der positiven oder negativen Elektrode einzutreten, sogleich vorrückt, so dafs sie fast den ganzen dunklen Raum einnimmt, bis zur negativen Elektrode, von welcher sie nur durch eine 2 Mllm. dicke Schicht getrennt bleibt, die sie nicht zu durchsetzen vermag. Hört man nun mit dem Hineinlassen des Gases auf, so kehrt Alles in seinen normalen Zustand zurück. Durch welches der beiden Enden der Röhre man auch das Gas eintreten lassen möge, so sieht man doch mit dem Eintritt des Gases einen sehr zarten, weifs rosenfarbenen Nebel entstehen, welcher sich in der Röhre fortpflanzt, welcher aber, sowie man mit dem Hineinlassen zusätzlicher Gasmengen aufhört, unter Wiederbildung des dunklen Raums, von der negativen Elektrode zur positiven wandert und dabei vorübergehend die successiven Schichten der verschiedenen Theile der Säule einhüllt, wie es eine leichte Wolke thun würde; darauf verschwindet dieser Nebel und die Lichtsäule nimmt ihr ursprüngliches Ansehen wieder an, welches sie bewahrt, so

lange nichts geändert wird, weder in der elektrischen Entladung, noch in dem Zustand des von dieser Entladung durchströmten Gases.

Das Erscheinen dieses Nebels, welcher dem im dunklen Raum der ruhigen Säule vorhandenen vollkommen ähnelt, deutet wohl auf die Erschütterung, in welche die ganze Säule durch Einführung einer kleinen zusätzlichen Gasmenge versetzt wird, eine Erschütterung, die auch durch den Gang und das gegenseitige Uebergreifen der Schichten sichtbar gemacht wird. Eine Eigenthümlichkeit des Phänomens ist noch die, dafs die Streifen der eingeführten Gasportion sich von denen des schon in der Röhre vorhandenen Gases durch Schärfe und Helligkeit unterscheiden, so dafs man ihre vorschreitende Bewegung von dem einen Ende zu dem andern verfolgen kann. Dieser Versuch läfst sich durch successives Einlassen kleiner Gasportionen mehrmals wiederholen, sodald man nur jedesmal den Druck nicht über 0,5 Mllm. vergröfsert, und der gesammte Druck nicht über 5 bis 6 Mllm. hinausgeht.

Mit Stickgas und atmosphärischer Luft verhalten sich die Sachen ebenso; nur kann man den Versuch nicht so weit treiben, da der Druck, bei welchem das Phänomen mit diesen Gasen aufhört, geringer ist als mit Wasserstoff. Die schmalen Streifen, die sich im Moment des Eintritts des Gases auf Seite dieses Eintritts zeigen, sind auch weniger scharf und leuchtend. Allein man hat auch, sobald das Eintreten des Gases aufhört, ein momentanes Verschwinden des dunklen Raumes, ein Entstehen von rosenfarbenem Nebel, und ein Fortwandern dieses Nebels von der negativen Elektrode zur positiven. Bei allen drei Gasen sieht man auch, wenn das Hineinlassen auf Seite der negativen Elektrode geschieht, dafs der Nebel anfangs, wie der gestrichelte Faden in der Axe der Röhre, von der positiven Elektrode zur negativen wandert, dann, wenn er das Ende der Röhre erreicht hat, umkehrt und, wie schon gesagt, von der negativen Elektrode zur positiven geht.

Dieser Nebel entspringt offenbar aus einer Gasportion,

welche beim Eintreten in die Röhre sich successive ausdehnt und durch die sie durchfliefsende Elektricität sichtbar wird. Aus der Langsamkeit, mit der sich dieser Nebel fortpflanzt, kann man auf die Schwäche der Spannkraft des Gases schliefsen. Von derselben Ursache rührt wahrscheinlich die Langsamkeit her, mit welcher sich das eintretende Gas mit dem schon in der Röhre vorhandenen mischt, eine Langsamkeit, welche auch durch die scharfen und schmalen Streifen des neuen Gases angedeutet wird, während die Streifen des älteren viel breiter und verwaschener sind, was nur davon herrühren kann, dafs das erstere im Moment seines Eintritts in die Röhre noch nicht so ausgedehnt ist als das letztere. Die Thatsache endlich, dafs die Gassäule mit schmalen Streifen viel breiter ist, wenn das sie erzeugende Gas auf Seite der negativen Elektrode eintritt, als wenn sein Eintritt auf Seite der positiven geschieht, ist ein Beweis, dafs, vor der Einführung einer Gasportion, die in der Röhre schon vorhandene Gassäule auf Seite der negativen Elektrode viel mehr verdünnt war, als auf Seite der positiven. Mithin bewirkt der Durchgang sehr rasch auf einander folgender elektrischer Entladungen durch eine verdünnte Gassäule, wenn die Verdünnung bis zu einem gewissen, nach der Natur des Gases und folglich nach dem Leitvermögen desselben verschiedenen Grade gelangt ist, anfangs eine beträchtliche Ausdehnung des Gases rings um die negative Elektrode, und dann von dieser sehr verdünnten Portion aus eine Reihe abwechselnder Verdichtungen und Verdünnungen bis zur positiven Elektrode hin. Sehr wahrscheinlich findet auch derselbe Vorgang statt, wenn das Gas nicht so weit verdünnt ist, dafs eine Schichtung des elektrischen Lichts erfolgt. Allein alsdann gestattet die gröfsere Spannkraft des Gases, vereint mit der nothwendig weniger raschen Aufeinanderfolge der Entladungen, den verdichteten und verdünnten Schichten eine sofortige Rückkehr zu ihrem Normalzustand und verhindert somit die Kundgebung dieses doppelten Zustandes; während wenn das Gas weniger Spannung besitzt und die Entladungen sich rascher folgen, der durch die erste

Entladung erzeugte Ausdehnungs- und Verdichtungszustand der successiven Schichten noch andauert, wenn eine zweite erfolgt, woraus denn hervorgeht, dafs er permanent und sichtbar wird.

Der Durchgang der Elektricität durch eine Gassäule bewirkt also eine Bewegung der Gastheilchen, und diese Bewegung scheint ein von der negativen Elektrode ausgehender Impuls zu seyn. Könnte man diesen Vorgang nicht davon ableiten, dafs die Molecüle sich mit statischer Elektricität belüden und dadurch ihre gegenseitige Repulsion erhöhten? Man weifs und sieht es an den Aureolen, welche die negative Kugel nebst ihrem Stiel umgeben, dafs, bei gleicher Spannung, die negative Elektricität leichter als die positive aus den Elektroden in das verdünnte Mittel der Umgebung eindringt. Da demnach die der negativen Elektrode nächste Portion dieses Mittel mehr mit statischer (negativer) Elektricität beladen seyn mufs als es die der positiven Elektrode benachbarte Portion mit positiver ist, so ist es nicht zu verwundern, dafs die Repulsion der Gastheilchen und folglich die Verdünnung des Gases gröfser ist in der ersten Portion als in der zweiten[1]). Allein warum verbreitet sich die negative Elektricität leichter als die positive, unter gleichen Bedingungen der Intensität, der Gröfse und Lage der Elektroden, der Natur und Verdünnung des umgebenden Mittels? Das ist ein Geheimnifs oder wenigstens ein sehr interessanter Punkt zum Studium für die Theorie der Elektricität.

(Schlufs im nächsten Heft.)

1) Die Thatsache, dafs die Spannungs-Elektricität sich von der negativen Elektrode aus leichter fortpflanzt als von der positiven aus, kann leicht durch den Versuch nachgewiesen werden, eben so wie der permanente Zustand elektrischer Spannung der Gassäule während des Durchgangs der Elektricität, welch einen Grad von Verdünnung das Gas auch besitzen mag.

IX. *Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze; von Dr. Friedrich Goppelsröder.*

(Der physik.-chem. Section der schweiz. Naturforscherversammlung in Neuchâtel im Sommer 1866 als Notiz mitgetheilt und vom Hrn. Verf. übersandt.)

Bei der Untersuchung einer seit mehreren Jahren in meiner Farbstoffsammlung aufbewahrten grünen Dampfdruckfarbe für Wolle, wie sie in der Druckerei der HH. Köchlin und Baumgartner in Lörrach gemischt und angewandt wird, und welche aus einer Mischung von *Kubaholzthonerdelack* mit *Indigocarmin, Alaun, Oxalsäure* und *Senegalgummi nebst der nöthigen Menge Wassers* bestand, hatte ich Gelegenheit eine prachtvolle Fluorescenzerscheinung wahrzunehmen, und es ist mir gelungen eine Substanz zu gewinnen, welche zu den am schönsten fluorescirenden der bis jetzt bekannt gewordenen gehört, ja welche dieselben an Intensität wahrscheinlich übertrifft.

Ich habe bereits Gelegenheit gefunden, in Gemeinschaft mit den HH. Hofrath Prof. Müller in Freiburg i. B. und Prof. Eduard Hagenbach hier Versuche mit der Geifsler'schen Röhre und im Sonnenspectrum anzustellen, wo sich überall prachtvolle grüne Fluorescenz gezeigt hat. Die beiden Herren, welchen ich bereits im vorigen Jahre eine genügende Menge des Materials zur Verfügung gestellt habe, sind bereit noch weitere Versuche über das optische Verhalten dieser Substanz anzustellen, und ich verweise defshalb zum voraus auf deren spätere Mittheilungen.

Ich glaube den Herren Physikern einen Dienst zu erweisen, wenn ich vorläufig die Mittel an die Hand gebe, wie man zu dieser lehrreichen fluorescirenden Substanz gelangen kann, welche sich nicht nur zu brillanten Vorlesungsversuchen, sondern auch zum theoretischen Studium der Fluorescenzerscheinungen ganz besonders eignen dürfte.

I. Darstellung aus der grünen Dampfdruckfarbe.

Die erste Beobachtung machte ich anno 1864, wo ich die Analyse der obenerwähnten grünen Dampfdruckfarbe vornahm. Als diese mit absolutem Alkohole auf dem Wasserbade digerirt und der alkoholische Auszug abfiltrirt wurde, zeigte das Filtrat im auffallenden Lichte prachtvoll dunkelgrüne intensive Fluorescenz und im durchscheinenden Lichte dunkelgranatrothe Färbung Ebenso verhielt sich der zweite hellere Auszug; überall wo die Wand des Becherglases von einem Tröpfchen der Flüssigkeit benetzt war, fluorescirte sie prachtvoll grün. Bei Verdünnung des concentrirten Auszuges mit absolutem Alkohole verlor er seine granatrothe Farbe im durchscheinenden Lichte und wurde schliefslich grün, weshalb der dritte verdünnte alkoholische Auszug im durchscheinenden Lichte grün aussah.

Beim Stehenlassen des alkoholischen Auszugs schied sich nach einiger Zeit Indigocarmin aus, vollkommen aber nur beim Schütteln desselben mit Aether. Die vom Indigocarmine abfiltrirte Flüssigkeit zeigte die ursprüngliche prachtvolle grüne Fluorescenz, war aber im durchscheinenden Lichte hellgrün und nicht mehr granatroth wie vorher. Bei nochmaligem Schütteln mit Aether schied sich kein blauer Farbstoff mehr aus; dessen Entfernung war daran zu erkennen, dafs auf einem während mehrerer Stunden und blofs einige Linien tief in die Lösung getauchten Papierstreifen keine blaue Schicht entstand, während ein zweiter Streif, welcher in die ursprüngliche nicht mit Aether geschüttelte alkoholische Flüssigkeit eingetaucht war, nachher eine deutliche blaue Schicht unter der obersten farblosen Schicht zeigte. (Siehe in d. Basler Verhandl. Jahrgang 1861, III. Theil 2tes Heft Seite 268 meine Notiz »Ueber ein Verfahren Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen.«)

Nach Verdampfen der aetherisch-alkoholischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade hinterblieb ein olivengrüner Rückstand. Dieser löste sich in absolutem Alkohol, in Aether, in Methyl- und Amylalkohol mit intensiver dunkelgrüner Fluorescenz, während Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff beim

Schütteln damit sich nur schwachgelblich ohne Fluorescenz färbten; beim Schütteln des Rückstandes mit kaltem destillirtem Wasser färbte sich dieses gelb mit Fluorescenz; das nach dieser Behandlung unlöslich Gebliebene löste sich in kaltem Alkohol braungelb mit Fluorescenz. Beim Auskochen ebendesselben Rückstandes mit destillirtem Wasser färbte sich dieses gelb und nahm grüne Fluorescenz an.

Wurde die grüne Druckfarbe mit destillirtem Wasser angekocht und der wässerige Auszug filtrirt, so schied sich beim Schütteln des Filtrates mit Aether blauer Indigofarbstoff aus, während die Lösung schön grün fluorescirte und nach dem Verdampfen einen olivengrünen bis dunkelbraunen Rückstand hinterliefs, welcher sich in absolutem Alkohol mit granatrother Farbe im durchscheinenden, mit prächtig grüner Fluorescenz im reflectirten Lichte löste.

II. Darstellung aus dem gelben Kubaholzthonerdelack.

1) Der Lack löste sich zum gröfsten Theile in verdünnter kochender Salzsäure mit goldgelber Farbe und mit grüner Fluorescenz auf. Nach dem Erkalten schied sich ein gelber Körper aus, welcher sich auf Zusatz von Alkohol wieder, und zwar mit Fluorescenz, löste. Das in der kochenden verdünnten Salzsäure Ungelöste war gelb und löste sich in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol mit prächtiger Fluorescenz auf.

2) Mit destillirtem Wasser ausgekocht, löste sich nur sehr wenig auf; der bräunlichgelbe Auszug fluorescirte nicht, zeigte jedoch nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure schwache Fluorescenz. Der filtrirte Auszug hinterliefs einen bräunlichen Rückstand, welcher mit Alkohol so lange auf dem Wasserbade digerirt wurde, als sich noch etwas löste; das alkoholische Filtrat war gelbbraun und fluorescirte schön grün.

3) Das in Wasser Unlösliche färbte Alkohol goldgelb mit spurenweiser Fluorescenz; der alkoholische Auszug wurde durch einige Tropfen Salzsäure grün fluorescirend und heller gelblich; die Fluorescenz verschwand aber wie-

der auf Zusatz von Ammoniak, und es trat wieder lebhaft goldgelbe Färbung ein.

4) Das in Alkohol Unlösliche gab mit Alkohol und etwas Salzsäure digerirt eine prächtig grüne fluorescirende, im durchscheinenden Lichte dunkelgranatrothe Lösung, welche durch destillirtes Wasser bedeutend verdünnt werden kann und dennoch prachtvoll fluorescirt, während die Farbe im durchscheinenden Lichte hellgoldgelb wird.

5) Der Kubalack löste sich in wässeriger Lösung von Aetznatron dunkelgranatroth und mit grüner Fluorescenz, welche aber weder in Schönheit noch in Intensität mit dem oben erwähnten prachtvollen Grün verglichen werden kann. Nach Neutralisation mit Salzsäure entstand ein bräunlichgelber Niederschlag, dessen Filtrat gelb und stark grün fluorescirend war; dieser Niederschlag löste sich in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure zur gelbbraunen prachtvoll fluorescirenden Flüssigkeit auf. Wie Aetznatronlösung verhielt sich Ammoniakflüssigkeit.

III. Darstellung aus dem Kubaholze.

Das Kubaholz ist die beste Sorte Gelbholz des Färbermaulbeerbaumes, *morus tinctoria*. Das zu meinen Versuchen angewandte war fein geraspeltes aus der Farbholzmühle und Extractfabrik des Hrn. R. Geigy in Kleinbasel. Es wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgekocht als sich noch etwas darin löste; die filtrirten Auszüge wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand, das feste Extract, zeigte folgendes Verhalten:

1) Das rothbraune Pulver wurde mit kochendem Alkohol digerirt; der filtrirte Auszug war im durchscheinenden Lichte dunkelgranatroth, im reflectirten dunkelgrün fluorescirend. Diese Fluorescenz war jedoch nicht so schön wie die am Auszuge der Druckfarbe und des Kubaholzlacks beobachtete; sie verschwand durch Zusatz von Salzsäure und kam nach sorgfältiger Neutralisation der Säure wieder zum Vorschein.

Nachdem das Extract nochmals mit kochendem Alkohole erschöpft war, welcher sich weit heller und weit weniger fluorescirend färbte, wurde der ungelöst gebliebene Rückstand mit Alkohol und etwas Salzsäure digerirt, wodurch er schon in der Kälte, schneller in der Wärme, fast ganz aufgelöst wurde. Diese stark saure Flüssigkeit fluorescirte nur spurenweise bei gelbbrauner Farbe im durchscheinenden Lichte; die Fluorescenz erschien aber nach Neutralisation mit Ammoniak.

Der mit noch mehr Alkohol versetzte stark verdünnte gelbbraune und nur spurenweise fluorescirende Auszug erhielt durch Alaunlösung prachtvolle grüne Fluorescenz wie die am Uranglase beobachtete (besser nach Filtration des sich ausscheidenden Alaunes wahrzunehmen), während seine Farbe im durchscheinenden Lichte unverändert blieb. Die durch Alaun wach gerufene Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure nicht aufgehoben: wohl aber durch Natron- oder Kalilösung, welche bis zur Wiederauflösung des entstandenen Thonerdehydrates zersetzt wurden.

Wie Alaun wirkten auch salzsaure, essigsaure und schwefelsaure Thonerde.

2) Beim Schütteln des Extractpulvers mit Aether entstand ebenfalls ein im reflectirten Lichte grün fluorescirender Auszug, welcher durch genannte Thonerdesalze eine prachtvolle grüne Fluorescenz annahm.

Beim Schütteln des Extractes mit Amylalkohol entstand eine, wenn verdünnt, braungelbe, wenn concentrirt, schön dunkelgranatrothe, Flüssigkeit, welche ebenfalls fluorescirte und sich wie folgt verhielt:

a) durch Salzsäure verschwand die Fluorescenz, und kam wieder nach Neutralisation mit Ammoniak;

b) durch Zusatz von Alaunlösung wurde sie prachtvoll grün fluorescirend, ähnlich dem Uranglase; diese Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure schwächer, durch einen grofsen Ueberschufs verschwand sie total, kam aber wieder durch sorgfältige Neutralisation mit Ammoniak; durch einen Ueberschufs von Natron-

oder Kalilösung und von Ammoniak wurde sie aufgehoben, während die Flüssigkeit im durchscheinenden Lichte gelbbraune Farbe annahm; durch nachherige sorgfältige Neutralisation der alkalischen Basen mit Salzsäure kam die Fluorescenz wieder.

Wie die Lösung im Amylalkohol verhielt sich auch diejenige des Extractes in Methylalkohol.

Wenn man die Methyl- oder Amylalkohollösung mit Alkohol bedeutend verdünnt, so dafs sie hellgelb wird und nur noch spurenweise fluorescirt, so erscheint auf Zusatz der erwähnten Thonerdesalze lebhafte schöne grüne Fluorescenz. Man braucht blofs von dem durch Alaunlösung entstehenden Alaunniederschlage abzufiltriren, um eine prächtig grün fluorescirende Lösung zu Versuchen zu besitzen. Selbst beim Hineinwerfen von fester salzsaurer Thonerde in die Extractlösung nimmt diese die Fluorescenz an.

4) Der wässerige Auszug des Extractes fluorescirte nicht, nahm aber auf Zusatz von Alaunlösung schöne grüne Fluorescenz an, während er im durchscheinenden Lichte heller, respective goldgelb, wurde. Gleichzeitiger Zusatz von Alkohol erhöht die Intensität und Schönheit der Fluorescenz.

Im Kubaholze finden sich hauptsächlich zwei Stoffe, welche von ganz besonderem Interesse sind: die Moringerbsäure oder das *Maclurin*, wie sie Hlasiwetz und Pfaundler genannt haben, und das *Morin*. Ich mufste natürlich meine Aufmerksamkeit auf diese beiden Körper lenken und stellte sie nach der in Ch. Gerhardt's Lehrbuche der organischen Chemie beschriebenen Methode dar. Schon in Gerhardt findet sich angegeben, dafs die concentrirte ätherische Lösung der Moringerbsäure im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden grünlich sey. Von prachtvoller Fluorescenz wie die hier beschriebene, ist aber dort keine Rede. Ich habe nun die nach Gerhardt's Vorschrift dargestellte Moringerbsäure mehrmals aus ihrer wässerigen Lösung umkrystallisirt. Schon ihre Lösung in Methylalkohol fand ich grün fluorescirend; die Fluorescenz wird

prachtvoll durch Zusatz von Alaunlösung; durch Silbernitratlösung und einige Tropfen Ammoniak wurde die Lösung beim Kochen dunkler und sehr stark graubräunlich fluorescirend, selbst bei starker Verdünnung. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen des Morin fluorescirten nicht, wohl aber zeigte sich in dessen alkoholischer Lösung durch Silbernitratlösung Reduction und in der vom Silber abfiltrirten Flüssigkeit grau olivengrünliche Fluorescenz, welche selbst nach Monaten nicht verschwand.

Erst nach Beendigung der mit der Druckfarbe, dem Kubaholzlacke und dem Kubaholze angestellten Versuche kamen mir die sehr interessanten und ausführlichen Aufsätze von H. Hlasiwetz und L. Pfaundler (siehe Journal für praktische Chemie Bd. 90 und 94) *über das Morin und das Maclurin* zu Gesichte, worauf ich wiederum diese beiden Körper, dieses Mal strenge nach dieser beiden Herren Methode darzustellen begonnen habe, um mit den dabei zu gewinnenden ganz reinen Substanzen Versuche anzustellen.

In dem in Bd. 94 stehenden Aufsatze der beiden genannten Experimentatoren findet sich eine Beobachtung erwähnt, welche sich zwar weder auf das Morin noch auf das Maclurin bezieht, wohl aber hier Erwähnung verdient. Die beiden Herren sagen nämlich dort vom *Isomorin*, das sie aus Morin dargestellt haben: Charakteristisch für diese rothen Krystalle ist ein höchst intensiver Dichroïsmus, den ihre alkoholische Lösung zeigt, wenn man sie mit etwas Alaunlösung versetzt. Besonders in grofser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit dann mit der gelben Farbe und dem grünen Reflexe des Uranglases.«

Beim mechanischen Mischen der näheren Bestandtheile der grünen Druckfarbe, sowie bei der Darstellung des Kubaholzthonerdelackes, und bei der Darstellung des Kubaholzextractes möchte sich wohl schwerlich Isomorin bilden, weshalb die von mir beobachtete Fluorescenz diesem Körper nicht zugeschrieben werden kann, um so mehr als schon die Auszüge des Kubaholzes schwache Fluorescenz zeigen

und auf Zusatz von Thonerdesalzen prachtvolle grüne, dem Uranglase ähnliche Fluorescenz annehmen. Wenn man fein geraspeltes Kubaholz in der Kälte mit Aethyl- oder Methyl- oder Amylalkohol oder mit Aether schüttelt, so zeigen die gelb gefärbten Auszüge schwache grüne Fluorescenz; setzt man hierauf essigsaure oder salzsaure oder schwefelsaure Thonerde oder Alaunlösung zu, so erscheint sofort die oben besprochene prachtvolle grüne Fluorescenz.

Ich begnüge mich für dieses Mal damit ein Mittel an die Hand gegeben zu haben, um sich in wenigen Minuten eine stark fluorescirende Flüssigkeit verschaffen zu können. Nähere Mittheilungen über die Fluorescenz der chemisch reinen eigentlich wirksamen Substanz werde ich in kurzer Zeit mitzutheilen im Stande seyn. Bis dahin haben mich andere Arbeiten an der weiteren Ausführung der vorliegenden verhindert.

Ich schliefse mit der Bemerkung, dafs nach Versuchen, welche Hr. Hofrath Prof. Müller zu Freiburg i. B. angestellt hat, wenn man das Spectrum durch die in einem Glastroge enthaltene Flüssigkeit auffängt, die Fraunhofer'schen Linien von *F* bis gegen *N* hin mit einer Schärfe sich zeigen, wie bei keiner andern Flüssigkeit, namentlich auch viel schärfer als beim Uranglase, was wohl vorzugsweise daher rühren mag, dafs die ganze Fluorescenzwirkung auf die äufserste Oberfläche concentrirt ist, so dafs sie nirgends auch nur $\frac{1}{4}$ Millimeter tief in die Flüssigkeit eindringt. (Sitzung der basler. Naturforschenden Gesellschaft am 19 Juni 1867.)

X. *Ueber die Brechung des Lichts und das Minimum der prismatischen Ablenkung;*

von K. L. Bauer,
Assistent d. Physik am Polytechnicum zu Karlsruhe.

I.

Nach dem Snellius'schen Gesetze besteht zwischen dem Einfallswinkel α und dem Brechungswinkel β die Gleichung $\sin\alpha = n\sin\beta$, worin der Brechungsindex $n > 1$ ist, wenn wie hier stets vorausgesetzt werden soll, der Strahl aus irgend einem Mittel in ein zweites, stärker brechendes, übergeht. Manchmal nun ist die Kenntnifs einfacher Ausdrücke für die Differentialquotienten $\frac{d\alpha}{d\beta}$, $\frac{d^2\alpha}{d\beta^2}$, $\frac{d\beta}{d\alpha}$, $\frac{d^2\beta}{d\alpha^2}$ von Vortheil; es möge mir daher verstattet seyn, solche übersichtlich zusammen zu stellen und ein Paar leichte Anwendungen derselben anzuschliefsen. Die wesentlich positive Function $n^2 - 1$ von n, welche sich mit n in dem nämlichen Sinne ändert, ist im Folgenden, des öftern Vorkommens halber, abkürzend mit m^2 bezeichnet. Es finden nun nachstehende, einfache Beziehungen statt:

1) $\sin\alpha = n\sin\beta$; $\quad \sin\beta = \frac{1}{n}\sin\alpha$; $\quad n^2 - 1 = m^2$

2) $\frac{d\alpha}{d\beta} = n\cos\beta : \cos\alpha = n : \sqrt{1 - m^2\operatorname{tg}^2\beta} = \sqrt{n^2 + m^2\operatorname{tg}^2\alpha}$

3) $\frac{d^2\alpha}{d\beta^2} = m^2\sin\alpha : \cos^3\alpha$

4) $\frac{d\beta}{d\alpha} = \cos\alpha : n\cos\beta = \frac{1}{n}\sqrt{1 - m^2\operatorname{tg}^2\beta}$
$= 1 : \sqrt{n^2 + m^2\operatorname{tg}^2\alpha}$

5) $\frac{d^2\beta}{d\alpha^2} = -m^2\sin\beta : n^2\cos^3\beta$.

Um diese Gleichungen zu erhalten, bilde man zunächst die Ausdrücke für $\frac{d\alpha}{d\beta}$, indem man $n\cos\beta : \cos\alpha$ entweder setzt:

$= n \cos\beta : \sqrt{1 - n^2 \sin^2\beta} = n \cos\beta : \sqrt{\cos^2\beta - m^2 \sin^2\beta},$
oder
$= \sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} : \cos\alpha = \sqrt{n^2 \cos^2\alpha + m^2 \sin^2\alpha} : \cos\alpha;$
sodann findet man $\frac{d^2\alpha}{d\beta^2}$ am einfachsten nach der Vorschrift:

$$\frac{d^2\alpha}{d\beta^2} = \frac{d\left(\frac{d\alpha}{d\beta}\right)}{d\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\beta},$$

indem man sich des letzten Ausdruckes in 2) bedient. Die Werthe unter 4) und 5) resultiren hierauf aus den analogen in 2) und 3) auf doppelte Weise, einmal nämlich nach den bekannten Formeln:

$$\frac{d\beta}{d\alpha} = 1 : \frac{d\alpha}{d\beta}; \quad \frac{d^2\beta}{d\alpha^2} = -\frac{d^2\alpha}{d\beta^2} : \left(\frac{d\alpha}{d\beta}\right)^3,$$

aufserdem aber auch sehr einfach durch Vertauschung von α mit β und von n gegen $\frac{1}{n}$, welche sich im Hinblick auf 1) rechtfertigt. Ich wende mich jetzt zu einigen Anwendungen der obigen Gleichungen.

II.

Dem für die Bestimmung der Brechungsexponenten so wichtigen Satze über *das Minimum der prismatischen Ablenkung* ist selbst in unseren besten Lehrbüchern der Physik bisher ein eigenthümliches Schicksal widerfahren. In einigen derselben, wie in denen von Eisenlohr und Mousson, ist der Beweis jenes Satzes ganz fortgelassen; in den Lehrbüchern von v. Quintus Icilius und Wüllner ist derselbe zwar überaus kurz und einfach, beruht aber offenbar auf Trugschlüssen; das Werk von Müller-Pouillet giebt einen nicht hinreichend allgemeinen Nachweis. Ferner ist die in Gehler's physikalischem Wörterbuch (Art. Prisma) gegebene Demonstration, die sich unter andern auch in Wilde's Geschichte der Optik findet, obgleich mit Hülfe höhern Calcüls geführt, über Gebühr unbehülflich und unständlich; ähnliches gilt von dem elementaren Beweise Bary's (*Ann. de Chimie et de Phys. XLVII*, 88 und Pogg. Ann. XXVI, 170); Newton's synthetisches Verfahren (*Lect. opt. prop.* 25)

bezeichnet Bary wiederum als langwierig und beschwerlich. Unter diesen Umständen dürfte es nicht überflüssig erscheinen, zu zeigen, wie gedachter Beweis, *selbst elementar*, mit wenig Rechnungsaufwand und auf einfache, natürliche Art geführt werden kann.

A.

Die Winkel, welche die auf einanderfolgenden drei verschiedenen Richtungen des Strahls mit den durch beide brechende Flächen gezogenen Einfallslothen bilden, mögen der Reihe nach mit α, β, β', α' bezeichnet seyn; b bedeute den brechenden Winkel des Prismas und A die prismatische Ablenkung. Nun besteht zunächst die Gleichung:

$$6)\quad A = (\alpha - \beta) + (\alpha' - \beta'),$$

welche aussagt, dafs die Gesammtablenkung des Strahls gleich der Summe der Ablenkungen, an beiden brechenden Flächen ist. Um daher die Gröfse A näher zu untersuchen, wird es passend seyn, zuvor sich von der Ablenkung an einer einzelnen Fläche etwas genauere Rechenschaft zu geben. Es dient dazu eine der Gleichungen:

$$7)\quad \sin\alpha = n\sin\beta;\ \sin\alpha' = n\sin\beta'.$$

Unmittelbar ist klar, dafs wenn wir von $\beta = 0$ zu stets gröfseren Werthen von β übergehen, auch α, von 0 ausgehend, mehr und mehr wächst; der gröfste für β zulässige Werth bestimmt sich durch die Gleichung $\sin\beta = \frac{1}{n}$, welche den sogenannten *Gränzwinkel* der zwei Medien liefert, von dem ab die totale Reflexion an Stelle der Brechung tritt. Um nun die durch eine Aenderung von β bedingte Aenderung von α sorgfältiger zu erforschen, bildet der mit der Differentialberechnung Vertraute den Differentialquotienten $\frac{d\alpha}{d\beta}$; dieſs ist bereits in 2) geschehen. Die dortigen Wurzelgröfsen sind im absoluten Sinn zu nehmen, und damit die erstere derselben reell bleibe, mufs als Maximum von β der Werth festgesetzt werden, welcher aus der Gleichung $\mathrm{tg}\,\beta = \frac{1}{m}$ folgt; dieselbe stimmt überein mit $\sin\beta = \frac{1}{n}$ und liefert den uns bereits bekannten Gränzwinkel. Die über-

aus leicht zu beurtheilenden Ausdrücke für $\frac{d\alpha}{d\beta}$ sagen nun aus, dafs der (positive) Werth dieses Differentialverhältnisses gleichzeitig mit β und α wächst. Diefs giebt das bemerkenswerthe Resultat:

Wenn wir jeden von verschiedenen Winkeln β um eine und die nämliche Gröfse sich ändern lassen, so dafs eine Reihe neuer zwischen 0^0 und dem Gränzwinkel eingeschlossener Winkel entsteht, so erfährt in Folge dessen der gröfste der entsprechenden Winkel α die gröfste Aenderung.

Zu diesem Theorem kann man jedoch auch auf elementarem Wege gelangen. Bedeutet nämlich ζ denjenigen Zuwachs des α, welcher durch eine Vergröfserung des entsprechenden β um ε eintritt, so existiren die beiden Gleichungen:

$$\sin\alpha = n\sin\beta;\ \sin(\alpha+\zeta) = n\sin(\beta+\varepsilon).$$

Entwickelt giebt die letztere Formel:

$$\sin\alpha\cos\zeta + \cos\alpha\sin\zeta = n(\sin\beta\cos\varepsilon + \cos\beta\sin\varepsilon),$$

und falls nur ε und ζ klein genug genommen werden, mit einem *beliebigen* Grade der Annäherung

$$\sin\alpha + \zeta\cos\alpha = n(\sin\beta + \varepsilon\cos\beta).$$

Subtrahirt man hiervon die Gleichung $\sin\alpha = n\sin\beta$, so bleibt:

$$\zeta\cos\alpha = \varepsilon\, n\cos\beta,$$

oder wegen 2);

$$\frac{\zeta}{\varepsilon} = n : \sqrt{1 - m^2\operatorname{tg}^2\beta} = \sqrt{n^2 + m^2\operatorname{tg}^2\alpha};$$

und bei constantem ε ist nun offenbar ζ um so gröfser, je gröfser die Winkel α und β sind.

Will man vollkommen streng verfahren, so wird man die exacte Gleichung aufstellen.

$$\frac{\zeta}{\varepsilon} = \sqrt{n^2 + m^2\operatorname{tg}^2\alpha} + R,$$

worin R eine an dem Näherungswerthe für $\frac{\zeta}{\varepsilon}$ angebrachte Correction bedeutet, die durch fortgesetzte Verkleinerung von ε und ζ der Null beliebig nahe gebracht werden kann. Lassen wir nun einen zweiten Winkel β' ebenfalls um ε

wachsen und bezeichnen die Zunahme des entsprechenden α mit ζ', so wird die weitere, strenge Beziehung stattfinden:

$$\frac{\zeta'}{\varepsilon} = \sqrt{n^2 + m^2 \operatorname{tg}^2 \alpha'} + R'.$$

Zieht man hiervon die vorhergehende Gleichung ab, so kommt:

$$\frac{\zeta' - \zeta}{\varepsilon} = \sqrt{n^2 + m^2 \operatorname{tg}^2 \alpha'} - \sqrt{n^2 + m^2 \operatorname{tg}^2 \alpha} + R' - R.$$

Werden jetzt die Gröfson ε, ζ, ζ' immer kleiner, so bleibt die Differenz der Wurzelgröfsen rechter Hand ungeändert, während jede der Correctionen R, R' mehr und mehr der Null zustrebt; das Vorzeichen des Gesammtwerthes der rechten Seite stimmt also von einer gewissen Stelle an jedenfalls mit dem Vorzeichen der Differenz der Wurzelgröfsen überein, so dafs aus der Bedingung $\alpha' > \alpha$ das Resultat $\zeta' > \zeta$ folgt. Als numerisches Beispiel würde sich die Annahme $n = \sqrt{2}$; $m = 1$ empfehlen; die Winkel β und β' wären dann in dem Intervalle 0° bis 45° zu wählen, da der Gränzwinkel in diesem Falle den Werth $\frac{\pi}{4}$ hat.

Mit Hülfe des obigen Satzes können wir uns jetzt auch ohne Mühe über die prismatische Ablenkung klaren Aufschlufs verschaffen. Vorher ist es übrigens passend, der Gleichung 6) eine etwas einfachere Gestalt zu verleihen. Man erkennt leicht, dafs die Winkelsumme $\beta + \beta'$ unveränderlich gleich dem brechenden Winkel des Prismas ist, also

$$8)\ \beta + \beta' = b; \quad 9)\ A = \alpha + \alpha' - b.$$

Würden wir nun β in $\beta \pm \varepsilon$ und demgemäfs β' in $\beta' \mp \varepsilon$ übergehen lassen, so würden zwei neue Werthe A_1 und A_2 für die Ablenkung resultiren, und zwar würden wir uns, gestützt auf das oben ausgesprochene Theorem, überzeugen, dafs so lange β und β' von einander verschieden sind, je nach den Umständen eine der Ungleichungen $A_1 < A < A_2$ oder $A_2 < A < A_1$ besteht, dafs es also möglich ist, durch passende Aenderungen von β die Ablenkung A sowohl zu vermehren, als zu vermindern. Anders gestaltet sich indessen die Sache, wenn wir speciell $\beta = \beta' = \beta_0$, somit $\alpha = \alpha' = \alpha_0$, $A = A_0$ und

10) $2\beta_0 = b$; 11) $A_0 = 2\alpha_0 - b$

werden lassen. Geht jetzt der erste der Winkel β_0 in $\beta_0 \pm \varepsilon$ und daher der zweite Winkel β_0 in $\beta_0 \mp \varepsilon$ über, so können wir, je nachdem die obern oder untern Zeichen berücksichtigt werden, für den ersten der Winkel α_0 den Werth $\alpha_0 + \lambda$, oder $\alpha_0 - \varrho$, und für den zweiten den Werth $\alpha_0 - \varrho$, oder $\alpha_0 + \lambda$ eintreten lassen, so dafs die neuen Ablenkungen A_1 und A_2 gegeben sind durch die Formeln:

$$A_1 = (\alpha_0 + \lambda) + (\alpha_0 - \varrho) - b = A_0 + \lambda - \varrho$$
$$A_2 = (\alpha_0 - \varrho) + (\alpha_0 + \lambda) - b = A_0 + \lambda - \varrho.$$

In diesem besondern Falle haben also die Gröfsen A_1 und A_2 einen und denselben gemeinschaftlichen Werth, und es fragt sich nur noch, ob derselbe gröfser, oder kleiner als der von A_0 sey. Diefs ergiebt sich aber sehr leicht aus der Bedeutung der Gröfsen λ und ϱ. Wir wissen nämlich: wenn jeder der Winkel $\beta_0 - \varepsilon$ und β_0 sich um den gleichen Betrag ε vergröfsert, so wachsen die zugehörigen Winkel $\alpha_0 - \varrho$ und α_0 bezüglich um ϱ und λ. Hieraus folgt nach unserem früheren Satze, dafs $\lambda > \varrho$ und mithin $A_1 = A_2 > A_0$ ist. Man mag also den Winkel β_0 vergröfsern, oder verkleinern, so bewirkt man dadurch jedesmal, dafs die entsprechende Ablenkung A_0 wächst, d. h. A_0 *ist das Minimum der prismatischen Ablenkung.* Aus 10) und 11) zieht man für die Winkel β_0, α_0 die Werthe

$$\beta_0 = \tfrac{1}{2} b; \quad \alpha_0 = \tfrac{1}{2}(b + A_0),$$

und hiermit gelangt man zu der für die Bestimmung der Brechungsindices so wichtigen, bekannten Formel:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\sin \alpha'}{\sin \beta'} = \frac{\sin \alpha_0}{\sin \beta_0} = \frac{\sin \tfrac{1}{2}(b + A_0)}{\sin \tfrac{1}{2} b}$$

B.

Ich werde jetzt zeigen, wie sich der in Gehler's physik Wörterbuch gegebene Beweis bedeutend vereinfachen läfst. Der Gang desselben ist derjenige, den die Analysis bei Aufsuchung der Maxima und Minima von Functionen veränderlicher Gröfsen in der Regel einzuschlagen pflegt. Die Gleichungen 7)

und 8) zeigen aufs Deutlichste, dafs durch Einen der Winkel α, β, β', α' die drei übrigen jedesmal unzweideutig bestimmt sind. Hiernach können wir A auch als Function von β allein ansehen, und die Entscheidung über Maxima und Minima derselben wird sich mit Hülfe der Ausdrücke für $\frac{dA}{d\beta}$ und $\frac{d^2A}{d\beta^2}$ treffen lassen. Wir erhalten nun zunächst aus 8):

$$12) \quad \frac{d\beta'}{d\beta} = -1.$$

Die Gleichung 9) liefert ferner:

$$\frac{dA}{d\beta} = \frac{d\alpha}{d\beta} + \frac{d\alpha'}{d\beta'} \cdot \frac{d\beta'}{d\beta},$$

oder in Hinsicht auf 12):

$$13) \quad \frac{dA}{d\beta} = \frac{d\alpha}{d\beta} - \frac{d\alpha'}{d\beta'}.$$

Durch Differentiation dieser Gleichung nach β und abermalige Anwendung von 12) erhält man noch entsprechend:

$$14) \quad \frac{d^2A}{d\beta^2} = \frac{d^2\alpha}{d\beta^2} + \frac{d^2\alpha'}{d\beta'^2}.$$

Zur Bildung der Werthe für $\frac{dA}{d\beta}$ und $\frac{d^2A}{d\beta^2}$ reicht also die Kenntnifs der Ausdrücke für $\frac{d\alpha}{d\beta}$ und $\frac{d^2\alpha}{d\beta^2}$ völlig aus, indem die analogen für $\frac{d\alpha'}{d\beta'}$ und $\frac{d^2\alpha'}{d\beta'^2}$ hieraus durch blofse Accentuirung der Winkel sich ergeben. Wegen 2) und 3) können wir hiernach sogleich schreiben:

$$15) \quad \frac{dA}{d\beta} = \sqrt{n^2 + m^2 \operatorname{tg}^2\alpha} - \sqrt{n^2 + m^2 \operatorname{tg}^2\alpha'}.$$

$$16) \quad \frac{d^2A}{d\beta^2} = m^2\left(\frac{\sin\alpha}{\cos^3\alpha} + \frac{\sin\alpha'}{\cos^3\alpha'}\right)$$

Die Bedingung $\frac{dA}{d\beta} = 0$ wird nun offenbar erfüllt durch $\alpha = \alpha' = \alpha_0$, demnach $\beta = \beta' = \beta_0$ und $\frac{d^2A}{d\beta^2} = 2m^2 \frac{\sin\alpha_0}{\cos^3\alpha_0}$, welcher Ausdruck stets positiv ist und daher beweist, dafs es sich im vorliegenden Falle nur um ein *Minimum* von A handeln kann.

III.

Hat der brechende Winkel b des Prismas den besondern Werth Null, so folgt hieraus successive $\beta = -\beta'$, $\alpha = -\alpha'$, $A = 0$, d. h. wenn ein Lichtstrahl ein zwischen parallelen Ebenen eingeschlossenes, von dem umgebenden verschiedenes, Mittel passirt, so erleidet er keine Richtungsänderung, ein Satz, den man auch sehr leicht direct ableitet. Wohl aber bewirkt die Brechung in diesem Falle eine Verschiebung v des Strahls parallel zu dessen Einfallsrichtung, und zwar ist die Gröfse derselben bekanntlich gegeben durch

$$v = \frac{\delta}{\cos\beta} \sin(\alpha - \beta),$$

wenn δ die Distanz der parallelen Begränzungsebenen bedeutet. Hiefür kann man auch schreiben:

$$v = \delta \sin\alpha \left(1 - \frac{\cos\alpha}{n\cos\beta}\right) = \delta \sin\beta \left(n - \frac{\cos\alpha}{\cos\beta}\right),$$

oder wenn man sich der in 4) angegebenen Ausdrücke bedient:

$$v = \delta \sin\beta (n - \sqrt{1 - m^2 \operatorname{tg}^2\beta}) = \delta \sin\alpha (1 - 1 : \sqrt{n^2 + m^2 \operatorname{tg}^2\alpha});$$

und jetzt erkennt man klar, dafs die Verschiebung v gleichzeitig mit den Gröfsen δ, α, β, n wächst. Es ist also keineswegs nöthig, sich zur Erlangung dieses Resultates nach Mousson mit dem ungenügenden Näherungswerthe

$$\left(1 - \frac{1}{n}\right) \delta \sin\alpha = v$$

zu behelfen.

Schliefslich wird man noch wahrgenommen haben, dafs die Verschiebung v in einer gewissen Beziehung zu dem Differentialquotienten $\frac{d\beta}{d\alpha}$ steht, indem die Gleichung sattfindet:

$$v = \delta \sin\alpha \left(1 - \frac{d\beta}{d\alpha}\right) = \delta \sin\alpha \frac{d(\alpha - \beta)}{d\alpha}.$$

Karlsruhe, im Januar 1867.

XI. *Beitrag zur mechanischen Theorie des elektrischen Stromes;* von *Dr. H. Gerlach* in *Parchim.*

Der Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie, dafs bei Verwandlung von Wärme in Arbeit, oder von Arbeit in Wärme, die Wärmeeinheit jedesmal einer bestimmten Arbeitsgröfse entspreche, hat für die elektrodynamische Erwärmung theoretisch und experimentell seine Bestätigung gefunden, in Folge davon die Hypothese, dafs die Elektricität eine Bewegungserscheinung sey, eine neue Stütze. Es läfst sich daher auch von vorn herein erwarten, dafs die elektrodynamischen Gesetze und die der Bewegung fester Körper in mancher Beziehung übereinstimmen werden. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, auf eine derartige Uebereinstimmung aufmerksam zu machen. Zu Anfang derselben werde ich um des Zusammenhangs willen ein Problem, welches durch die Arbeiten der HH. Thomson, Clausius, Holtzmann, v. Quintus-Icilius u. A. längst erledigt ist, nochmals, wenngleich auf anderem Wege, zu lösen suchen.

Wenn ein hydro-elektrischer Strom constant geworden ist, so mufs zur Erhaltung desselben eine constante Compensation im Motor stattfinden, und wenn der Strom keine äufsere und auch keine bleibende innere Arbeit verrichtet, sondern nur Wärme entwickelt, so ist diese Wärme der jedesmaligen Compensation aequivalent. In gleichartigen Batterien, d. h. solchen, die sich nur in der Zahl und Gröfse der verbundenen Elemente unterscheiden, wiederholt sich bei der Auflösung eines jeden Zinkatoms (oder bei Veränderung des Zustandes für jedes Atom des elektro-positiven Körpers) der nämliche Vorgang. Es ist daher die Compensation, wie die Wärmeentwicklung, dem Zinkverbrauch proportional, und es ist

$$W : W_1 = Z : Z_1.$$

In ungleichartigen Batterien finden ungleiche Vorgänge bei der Auflösung eines jeden Zinkatoms statt, und für diese ist also

$$W : W_1 = x\,Z : x_1\,Z_1,$$

wobei x und x_1 näher zu bestimmende Constanten sind.

Die Gröfse des Zinkverbrauchs ist aber leicht nachzuweisen. Es bezeichne e die elektromotorische Kraft eines Elements, $r = l + \lambda$ den Gesammtwiderstand desselben, $p = \frac{e}{l+\lambda}$ die Stromstärke, z den Zinkverbrauch, während diese Gröfsen für eine Batterie durch die entsprechenden grofsen Buchstaben (oder Funktionen der kleinen) bezeichnet werden sollen. Eine Batterie bestehe jedesmal aus mn Elementen, die zu m Zellen mit je n Plattenpaaren combinirt sind, und sey constant.

Zunächst ist also in gleichartigen Batterien

$$e : E = 1 : m.$$

Der Zinkverbrauch z ist proportional der Stromstärke p hingegen ist Z proportional mP. Folglich ist

$$\frac{z}{p} : \frac{Z}{P} = 1 : m = e : E = rp : RP,$$

$$z : Z = rp^2 : RP^2,$$

ferner

$$Z : Z_1 = RP^2 : R_1 P_1^2 \ldots\ldots (1)$$

Für ungleichartige Batterieen ist

$$z : z_1 = p : p_1$$

oder

$$z : z_1 = \frac{p^2 r}{e} : \frac{p_1^2 r_1}{e_1},$$

daher

$$ez : e_1 z_1 = rp^2 : r_1 p_1^2.$$

Verbindet man diese Gleichung mit der Gleichung (1), so erhält man durch eine leichte Rechnung die Proportion

$$eZ : e_1 Z_1 = RP^2 : R_1 P_1^2 \ldots\ldots (2)$$

Der Ausdruck RP^2 bezeichnet aber nach dem von Joule und Lenz gefundenen Gesetze die relative Wärmemenge, welche eine Batterie entwickelt; bedeutet daher C die Compensation, so ist

$$eZ : e_1 Z_1 = RP^2 : R_1 P_1^2 = W : W_1 : C : C_1 \ldots (3)$$

Da in dem Folgenden nur von Verhältnissen der Wärmemengen die Rede seyn wird, so ist es nicht nöthig, zu den Ausdrücken eZ und RP^2 noch Constanten hinzuzufügen. Es sey daher jedesmal eZ die Compensation, RP^2 die entwickelte Wärme, und ebenso soll der Zinkverbrauch durch den Ausdruck bezeichnet werden, dem er proportional ist.

Sieht man in dem Strom eine Bewegungserscheinung, so ist offenbar $RP\,(=E)$ seiner Form nach analog der Bewegungsquantität, RP^2 analog der lebendigen Kraft eines sich bewegenden Körpers. Letzteren Namen werde ich daher für $RP^2 = L$ gebrauchen, wenn er auch weiter nichts seyn sollte, als eine ähnliche Benennung für ähnliche analytische Ausdrücke.

Für eine Batterie ist

$$L = RP^2 = \left(\frac{m}{n}l + \lambda\right)\left(\frac{me}{\frac{m}{n}l + \lambda}\right)^2 = \frac{m^2ne^2}{ml + n\lambda}.$$

Schliefst man dieselbe ohne Zwischenleiter durch unmittelbare Verbindung der beiden Pole, so ist $\lambda = 0$, folglich $L = \frac{mne^2}{l}$. Hierbei ist mn constant, ebenso daher L.

Eine Anzahl Elemente, in beliebiger Art zu einer Batterie verbunden (oder eine gegebene Zinkoberfläche), repräsentirt bei Ausschlufs eines Zwischenleiters eine constante Menge von lebendiger Kraft, die erst durch Einschaltung eines Widerstandes modificirt wird. In jedem einzelnen Elemente wird dabei die Zinkmenge $\frac{e}{l}$ verbraucht, also genau dieselbe, wie in einem isolirten, ohne Zwischenleiter geschlossenen Elemente. Bei Einschaltung eines Leiters (λ) ist $\frac{m^2ne}{ml + n\lambda}$ der gesammte, $\frac{e}{l + \frac{n}{m}\lambda}$ der Zinkverbrauch eines einzelnen Elementes. Der Zinkverbrauch eines isolirten Elementes mit dem Leitungswiderstande λ wäre $\frac{e}{l+\lambda}$. Es ist daher

$$\frac{e}{l + \frac{n}{m}\lambda} \gtreqless \frac{e}{l+\lambda}, \text{ je nachdem } m \gtreqless n \text{ ist.}$$

Wenn der Zinkverbrauch und die lebendige Kraft von mn zu einer Batterie verbundenen Elementen gröfser seyn sollen als von mn isolirten Elementen, die jedes den Leitungswiderstand λ haben, so mufs $m > n$ seyn. Ein Maximum an lebendiger Kraft und Zinkverbrauch hat die Batterie, wenn $n = 1$, ein Minimum, wenn $m = 1$ ist. Hieraus folgt indessen keineswegs, dafs auch die Wirkungen, welche man durch die Batterie hervorbringen will, gleichzeitig ihr Maximum oder Minimum haben. Diefs hängt davon ab, wie die lebendige Kraft zwischen Motor und Leiter vertheilt ist.

Während bei einer ohne Zwischenleiter geschlossenen Batterie L einen constanten Werth hat, ist $P = \frac{ne}{l}$ variabel, und ebenso mufs es daher die Einwirkung auf den Leiter seyn. Einen ähnlichen Unterschied in der Wirkung zeigt der Stofs eines sich bewegenden Körpers, wenn die lebendige Kraft constant, die Geschwindigkeit veränderlich ist, und bei der Untersuchung dieses Problems sind daher Resultate zu erwarten, welche ihrer Form nach mit den elektrodynamischen Gesetzen übereinstimmen. Da eine Reihe von Analogien zuweilen geeignet ist, bei weiteren Untersuchungen den richtigen Weg anzudeuten, so schien es mir nicht überflüssig, das erwähnte Problem eingehender zu behandeln. Die vermuthete Uebereinstimmung hat sich dabei vollständig bestätigt, wie sich aus den nachfolgenden Aufgaben ergeben wird.

1. α. *Ein (unelastischer) Körper a stöfst einen ruhenden (unelastischen) Körper b (central) mit der Geschwindigkeit v. Wie grofs ist der Verlust A an lebendiger Kraft?*

Es ist $A = \frac{av^2}{2g} - \frac{1}{2g} \cdot (a+b) \cdot \left(\frac{av}{a+b}\right)^2 = \frac{1}{2g} \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{(av)^2}{a+b}$.

1. β. *In eine mit oder ohne Zwischenleiter geschlossene Batterie $\frac{E}{R}$ wird der Leitungswiderstand λ eingeschaltet. Wie grofs ist die Abnahme A der lebendigen Kraft, oder des Zinkverbrauchs?*[1])

[1]) Bei ungleichartigen Batterien sind eZ und RF^2, bei gleichartigen Z und RF^2 proportional.

Es ist $A = \frac{E^2}{R} - \frac{E^2}{R+\lambda} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{E^2}{R+\lambda}\right)$.

2. *Ein Körper a, der mit der Geschwindigkeit v einen ruhenden Körper b stöfst, theilt diesem die Geschwindigkeit* $\frac{av}{a+b}$ *mit. Welche Geschwindigkeit würde durch einen anderen Körper hervorgerufen werden, dessen lebendige Kraft x mal gröfser wäre, als die von a?*

Die lebendige Kraft dieses Körpers ist $\frac{xav^2}{2g}$, jedoch kann dabei der Factor x in verschiedener Art mit a und v verbunden werden. Die allgemeinste Form der Verbindung wird erhalten, wenn man $x = mn$ setzt und die Geschwindigkeit $n$mal gröfser macht, also $\frac{xav^2}{2g} = \frac{\frac{ma}{n}(nv)^2}{2g}$ setzt. Alsdann ist $\frac{ma}{n}$ die Masse, mav die Bewegungsquantität, und für die Geschwindigkeit c, die dem Körper b mitgetheilt wird, erhält man die Gleichung:

$$c = \frac{mav}{\frac{m}{n}a + b} = \frac{mnav}{ma + nb}.$$

Ist $n = 1$, so ist

$$c = \frac{xav}{ax + b},$$

und ist $m = 1$, so ist

$$c = \frac{xav}{a + xb}.$$

Diese Resultate drücken ihrer Form nach die Stromstärke einer Combination von mn Elementen aus, je nachdem dieselben zu einer Batterie aus m Zellen mit je n Plattenpaaren, oder zu einer Batterie aus mn Zellen mit einfachen Platten, oder zu einer einzigen Zelle mit mn Plattenpaaren combinirt sind. Eine Vergröfserung der Zinkplatten entspricht einer geringeren Masse (Dichtigkeit) bei gleichzeitig vergröfserter Geschwindigkeit; eine gröfsere Anzahl der Zellen entspricht einer gröfseren Masse (Dichtigkeit) bei unveränderter Geschwindigkeit; die elektromotorische Kraft entspricht der Bewegungsquantität, der Zinkverbrauch bei

Ausschluſs oder Einschaltung eines Zwischenleiters entspricht der lebendigen Kraft vor oder nach dem Stoſse.

Da die Fundamentalaufgaben übereinstimmen, so kann man aus einer Reihe von Aufgaben, die dem einen Gebiete angehören, die entsprechenden gleichsam durch bloſses Uebersetzen ableiten. Man braucht nur bei einer Batterie $\frac{me}{\frac{m}{n}l}$ die Geschwindigkeit, $\frac{m}{n}l$ die Dichtigkeit, me die Bewegungsquantität, $\frac{mne^2}{l}$ die lebendige Kraft des stoſsenden Körpers, λ den ruhenden Körper, $\frac{me}{\frac{m}{n}l+\lambda}$ die ihm mitgetheilte Geschwindigkeit zu nennen.

3. α. *Zwei Körper a und a_1, deren lebendige Kräfte einander gleich sind, würden dem ruhenden Körper b durch einen Stoſs dieselbe Geschwindigkeit mittheilen. Wie groſs ist b?*

Es muſs

$$\frac{av}{a+b}=\frac{a_1v_1}{a_1+b},$$

oder

$$avb+avb=a_1v_1a+a_1v_1b$$

seyn, während

$$av^2=a_1v_1^2 \text{ oder } v_1=v\sqrt{\frac{a}{a_1}}$$

ist. Daher ist

$$avb+avb=a_1va\sqrt{\frac{a}{a_1}}+a_1vb\sqrt{\frac{a}{a_1}},$$

$$b^2(a-a_1)=aa_1(a-a_1),$$

$$b=\sqrt{aa_1}.$$

3. β. *Zwei Batterien von gleichen lebendigen Kräften RP^2 und $R_1P_1^2$ liefern beide nach Einschaltung des Widerstandes X denselben Strom. Wie groſs ist X?*

Aus der vorangehenden, *wie auch durch eine unabhängige Lösung* erhält man $X=\sqrt{RR_1}$. Die beiden Batterien kann man dadurch erhalten, daſs man x gleiche Elemente, von denen jedes den wesentlichen Widerstand l hat, in ver-

schiedener Art combinirt. Ist in dem einen Falle $x = mn$, im anderen $x = m_1 n_1$, so ist

$$X = l\sqrt{\frac{m}{n} \cdot \frac{m'}{n'}}.$$

4. α. *Zwei Körper a und a_1 können mit den Geschwindigkeiten v und v_1 einen Körper b stofsen, der sich mit der Geschwindigkeit c in der nämlichen Richtung bewegt, und würden beide durch den Stofs in b die nämliche Geschwindigkeit hervorrufen. Wie verhalten sich alsdann die Verluste A und A_1 an lebendiger Kraft, welche einerseits a und b, andrerseits a_1 und b erleiden?*

Es ist

$$\frac{av + bc}{a + b} = \frac{a_1 v_1 + bc}{a_1 + b},$$

oder

$$aa_1 v + abv + a_1 bc + b^2 c = a_1 av_1 + a_1 bv_1 + abc + b^2 c,$$

oder

$$aa_1 v + abv - abc = a_1 av_1 + a_1 bv_1 - a_1 bc.$$

Nun ist

$$A : A_1 = \left[av^2 + bc^2 - \frac{(av + bc)^2}{a + b}\right] : \left[a_1 v_1^2 + bc^2 - \frac{(a_1 v_1 + bc)^2}{a_1 + b}\right]$$

$$= \frac{ab}{a + b}(v - c)^2 : \frac{a_1 b}{a_1 + b}(v_1 - c)^2$$

$$= \frac{v - c}{v_1 - c} \cdot \frac{a(a_1 + b)(v - c)}{a_1(a + b)(v_1 - c)}$$

$$= \frac{v - c}{v_1 - c} \cdot \frac{aa_1 v + abv - abc - aa_1 c}{aa_1 v_1 + a_1 bv_1 - a_1 bc - aa_1 c},$$

daher $A : A_1 = (v - c) : (v_1 - c)$.

Ist c negativ, so ist $A : A_1 = (v + c) : (v_1 + c)$, und ist $c = 0$, so ist $A : A_1 = v : v_1$.

4. β. *Von zwei geschlossenen Batterien habe die eine die Stromstärke $\frac{E}{R}$, die andere die Stromstärke $\frac{K}{W}$. Man durchschneide beide Leitungsdrähte und verbinde die Enden des einen entweder mit den gleichnamigen, oder mit den ungleichnamigen Enden des anderen, wobei man die Stromstärke $\frac{E \mp K}{R + W}$ erhält. Es lasse sich ferner die Batterie $\frac{E}{R}$*

durch eine andere Batterie $\frac{E_1}{R_1}$ *ersetzen, so dafs bei einer bestimmten Art der Leitungsverbindung die betreffende Stromstärke sich nicht ändere. Wie verhalten sich alsdann die Verluste A und* A_1 *an lebendiger Kraft, welche einerseits die Batterien* $\frac{E}{R}$ *und* $\frac{K}{W}$, *andererseits die Batterien* $\frac{E_1}{R^1}$ *und* $\frac{K}{W}$ *erleiden.*

Aus der vorangehenden, *wie auch durch eine unabhängige Lösung* ergiebt sich, dafs

$$A : A_1 = \left(\frac{E}{R} \pm \frac{K}{W}\right) : \left(\frac{E_1}{R_1} \pm \frac{K}{W}\right),$$

wenn

$$\frac{E \mp K}{R + W} = \frac{E_1 \mp K}{R_1 + W},$$

und dafs

$$A : A_1 = \frac{E}{R} : \frac{E_1}{R_1}$$

ist, wenn $\frac{K}{W}$ einen blofsen Leiter bezeichnet.

Versteht man unter B und B_1 die Verringerung des Zinkverbrauchs, so ist bei gleichartigen Batterien

$$A : A_1 = B : B_1.$$

5. Die lebendige Kraft, welche sich nach dem Zusammenstofse zweier Körper a und b in denselben vorfindet, vertheilt sich nach dem Verhältnifs der Massen. Folglich weist die Analogie darauf hin, dafs die Wärmeentwickelungen im Motor und Leiter das Verhältnifs $l : \lambda$ haben werden. Diese Folgerung entspricht dem Joule'schen Gesetze, unterstützt aber auch dasselbe. Eigentlich ist dasselbe mit Sicherheit nur für feste Leiter experimentell nachgewiesen, so dafs eine Drahtlänge vom Widerstande ϱ jedesmal die Wärme ϱP^2 entwickelt. Hingegen hat die Gültigkeit des Gesetzes auch für den Motor zwar die gröfste Wahrscheinlichkeit, aber experimentell ist dieselbe noch nicht bestätigt worden. Insofern daher kein eigentlicher Beweis existirt, sondern nur Gründe für die Wahrscheinlichkeit, so kann auch die oben angeführte Analogie als ein fernerer Grund für die Wahrscheinlichkeit betrachtet werden, da sie unmöglich eine rein zufällige ist.

6. Betrachtet man das Joule'sche Gesetz als allgemein gültig, so müssen für die Wärmeentwickelungen im Motor und Leiter, wie für die lebendigen Kräfte zweier zusammenstofsenden Körper gleichartige Verhältnisse, gleichartige Maxima und Minima zu erwarten seyn. Da die Uebereinstimmung eigentlich nicht zweifelhaft seyn kann, so wird es ausreichen, wenn ich mich auf die Wärmeentwicklung im Motor und Leiter beschränke.

Die Gröfse der lebendigen Kraft hängt bei gleichartigen Batterien nur vom Zinkverbrauch, bei ungleichartigen aufserdem von dem Faktor $\frac{e}{e_1}$ ab. Da sich indessen dieser Faktor jedesmal leicht hinzufügen läfst, so können für das Folgende gleichartige Batterien vorausgesetzt werden.

Bei einer einfachen Zelle vertheilt sich die lebendige Kraft über Motor und Leiter nach dem Verhältnifs $l : \lambda$, bei einer Zelle mit $m$mal gröfserer Oberfläche der Platten nach dem Verhältnifs $\frac{l}{m} : \lambda$. Durch Vergröfserung der Platten wird daher die lebendige Kraft gleichsam aus dem Motor herausgezogen und auf den Leiter übertragen, während sie sich bei Vermehrung der Zellen hauptsächlich im Motor ansammelt. Eine möglichst grofse Ausnutzung der entwickelten Wärme ist folglich, da sie im Leiter stattfinden mufs, nur durch Vergröfserung der Plattenoberfläche, oder durch Vergröfserung des Leitungswiderstandes zu erreichen, doch kann sie im letzteren Falle mit gleichzeitiger Abnahme der lebendigen Kraft und des Zinkverbrauchs verknüpft seyn.

Denkt man sich die Batterie unveränderlich, so hat der Leiter ein Maximum an lebendiger Kraft, sobald sein Widerstand gleich dem des Motors ist. Zu beiden Seiten dieses Widerstandes λ liegen correspondirende Werthe $\lambda + x$ und $\lambda - y$, für welche die lebendige Kraft die nämliche, der Zinkverbrauch aber ein ganz verschiedener ist. Es ist daher möglich, dafs bei geringerem Zinkverbrauch ein längerer Draht dieselbe Glüherscheinung zeigt, die bei stärkerem Zinkverbrauch in einem kürzeren Draht von gleichem Quer-

schnitt hervorgerufen wird. Wird das Maximum der Wärmeentwicklung im Leiter mit h bezeichnet, so entwickelt der Motor ebenfalls die Wärme h, und die Summe $2h$ ist proportional dem Zinkverbrauch $\frac{m^2ne}{ml+n\lambda} = \frac{m^2ne}{2ml} = \frac{mne}{2l}$. Vergrößert man den Leitungswiderstand bis ins Unendliche, so ist der Zinkverbrauch wie die lebendige Kraft gleich Null. Ist aber umgekehrt der Leitungswiderstand gleich Null, so ist $\frac{mne}{l}$ der Zinkverbrauch. Die Wärmeentwicklung ist alsdann doppelt so grofs, als in dem vorher angeführten Falle, beträgt $4h$ und findet nur im Motor statt.

Denkt man sich den Leiter λ unveränderlich, die Batterie veränderlich, so ergiebt sich ein ähnliches Maximum. Fügt man nämlich den Widerstand λ zu einem *Elemente*, dessen wesentlicher Widerstand ebenfalls gleich λ ist, so entwickeln Motor und Leiter zusammen eine Wärmemenge $2w$, proportional der Stromstärke $\frac{e}{\lambda+\lambda}$. Vergrößert man die Platten bis ins Unendliche, so ist $\frac{e}{\lambda}$ die Stromstärke; die Wärmeentwicklung ist doppelt so grofs wie vorher, beträgt also $4w$ und findet nur im Leiter statt. Entwickelt ein anderer Leiter vom Widerstande λ_1 bei der Stromstärke $\frac{e}{\lambda_1+\lambda_1}$ die Wärme w_1, so ist $4w_1$ das Maximum. Nun ist aber $w : w_1 = \frac{1}{\lambda} : \frac{1}{\lambda_1}$, also ist $4w_1 = 4w \cdot \frac{\lambda}{\lambda_1}$. Bezeichnet daher a die Wärme, welche von einem Elemente beim Leitungswiderstande 1 und beim wesentlichen Widerstande 1 im Leiter entwickelt wird, so ist $\frac{4a}{r}$ das Maximum an Wärme, welches einem Leiter vom Widerstande r durch ein einzelnes Element mitgetheilt werden kann.

Verbindet man m Elemente von den Widerständen $1+1$ zu einer Kette, so ist $\left(\frac{m}{m+1}\right)^2 \cdot a$ die Wärmeentwicklung im Leiter, deren Maximum wiederum viermal gröfser ist. Für einen Leiter vom Widerstande r ist in diesem Falle

$\left(\frac{m}{m+1}\right)^2 \cdot \frac{4\varepsilon}{r}$ das Maximum, welchem Ausdruck bei einer ganz beliebig zusammengesetzten Batterie noch der Factor $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1}$ hinzugefügt werden mufs.

Die Uebereinstimmung, welche zwischen den wichtigsten elektrodynamischen Gesetzen und denen des centralen Stofses unelastischer Körper stattfindet, ist aus keiner Hypothese abgeleitet. Ich habe Bezug auf das Joule'sche Gesetz genommen, aber es war nicht durchaus notwendig; wäre dieses Gesetz noch unbekannt, so würde doch der Ausdruck $\frac{RP^2}{\varepsilon}$ dem Zinkverbrauch proportional seyn und eine Wirkung bezeichnen müssen, die nur vom Zinkverbrauch abhängt. Wie also auch der innere Vorgang im Motor und Leiter seyn möge, so ist doch die wahrnehmbare Wirkung ihrer Quantität nach der Art, wie wenn vom Motor ein Stofs auf den Leiter ausgeübt würde, und beide sich dabei wie vollkommen unelastische Körper verhielten. Etwas Gemeinsames müssen also beide Vorgänge jedenfalls haben, und diefs spricht insbesondere für das wirkliche Vorhandenseyn einer lebendigen Kraft und einer Acceleration, wobei wegen des Widerstandes die beschleunigte Bewegung sehr bald eine constante werden mufs. Das Vorangehende scheint darauf hinzudeuten, dafs eine Vermehrung der Zellen kräftigere Stöfse hervorruft, während eine Vergröfserung der Platten nur die Schnelligkeit in der Aufeinanderfolge, nicht aber die Intensität der einzelnen Stöfse vermehrt, so dafs also ein Analogon zu den rothen und violetten Lichtstrahlen vorläge. So lange freilich keine weiteren Gründe für dieselbe vorliegen, wird diese Vermuthung eine ziemlich vage Hypothese seyn.

XII. *Untersuchungen über die absorbirende Wirkung, welche gewisse flüchtige Flüssigkeiten und deren Dämpfe auf die Wärme einer Lampe mit Glasschornstein ausüben; von Hrn. J. Desains.*

(*Compt. rend. T. LXIV, p.* 1086.)

Ich erlaube mir der Akademie die Resultate einer Reihe von Versuchen mitzutheilen, die ich unternommen, um die absorbirenden Wirkungen, welche eine sehr flüchtige Flüssigkeit und deren Dampf unter vergleichbaren Umständen auf eine und dieselbe Wärmestrahlung ausüben, vergleichend zu studiren.

Ich operirte bisher mit gewöhnlichem Aether, mit Ameisenäther und Schwefelkohlenstoff. Die Wärmequelle war eine Lampe mit Glasschornstein. Die beiden ersten der drei genannten Substanzen üben eine beträchtliche Absorption auf die Strahlung der Lampe aus, und als ich ihre Wirkungsweise unter den beiden physischen Zuständen, in welchen ich sie beobachten konnte, verglich, erkannte ich, dafs von jeder dieser Substanzen eine Säule von bestimmtem Querschnitt und Gewicht auf eine selbe Strahlung eine Absorption ausübt, deren Intensität unabhängig ist von dem physischen Zustand des betreffenden Mittels. Die flüssige Säule ist sehr kurz, die dampfförmige relativ sehr lang, aber beide erzeugen denselben Effect.

Um diese Thatsache darzuthun, nimmt man:

1. Ein inwendig geschwärztes Kupferrohr von 1 Meter Länge und etwa 1 Decimeter Durchmesser. Es ist durch Glasplatten verschlossen, mit Hähnen versehen und von einer Hülle umgeben, in welcher man Wasser auf einer bestimmten Temperatur halten kann.

2. Einen durch recht reine Glasplatten verschlossenen Trog von gleichem Querschnitt mit dem Rohre und solcher Dicke, dafs die Flüssigkeitsmenge, welche ihn füllen kann, nicht hinreicht eine Dampfmenge zu erzeugen, welche das Rohr bei der Temperatur, bei welcher man arbeiten mufs, zu sättigen vermag.

Nach dieser Vorbereitung stellt man Rohr und Trog so hintereinander auf, dafs ihre Axen in Richtung coïncidiren. Man erwärmt das Rohr bis zur passenden Temperatur, bis 38° C., wenn es sich um gemeinen Aether handelt, bis 57°, wenn man es mit Ameisenäther zu thun hat. Man treibt die Luft aus und entwickelt darin etwas Dampf, so dafs man inwendig einen Druck von einigen Centimetern hat; und dann endlich leitet man die Strahlung der Lampe durch das System, bestehend aus dem Rohre, dem leeren Troge und den Linsen, welche zur Verstärkung der Wärmewirkungen bestimmt sind. Man mifst die thermoskopische Wirkung. Habe diese, nach allen Berichtigungen, den Werth *D*. Man wiederholt den Versuch beim mit Aether gefüllten Trog. Man erhält nun eine beträchtlich geringere Wirkung *D'*. Der Unterschied rührt her von der Absorption, welche der flüssige Aether auf die Strahlung ausgeübt hat. Hierauf gieſst man den Aether aus dem Trog in das Rohr und bringt den Trog wieder an seine Stelle. Wenn die Verdampfung statt gehabt hat, versichert man sich, dafs die Gläser vollkommen rein geblieben seyen. Man sieht nach, ob der Druck im Rohre geringer ist als das der Sättigung entsprechende, und mifst abermals die thermoskopische Wirkung.

Aether.

Die Röhre enthält Aetherdampf von $0^m,07$ Druck.

Strahlung durch den	Trog, leer	28
	Trog, voll Aether . . .	18,1
Absoluter Verlust		9,9
Relativer »		$\frac{9,9}{28} = 0,35.$

Gemeiner Aether (Dampf).

Trog ist leer.

Strahlung durch das	Rohr, enthaltend Dampf von $0^m,06$ Druck . . .	28,6
	Rohr, enthaltend aufserdem den verdampften Aether	18,4
Absoluter Verlust		10,2
Relativer »		0,356

Ameisenäther.

Die Röhre enthält Aetherdampf von 0m,08 Druck.

Strahlung durch den	Trog, leer	27,6	
	Trog, gefüllt	20,3	
Absoluter Verlust		7,3	
Relativer »		$\frac{7,3}{27,6.}$	$= 0,27$

Ameisenäther (Dampf).

Trog, leer.

Strahlung durch das	Rohr, enthaltend Dampf von 0m,075 Druck . .	29
	Rohr, ehthaltend aufserdem den verdampften Aether des Trogs . .	20,5
Absoluter Verlust		8,5
Relativer »		0,29.

In einer anderen Reihe von Versuchen mit Ameisenäther betrug der relative Verlust vermöge der Absorption der Flüssigkeit 0,28 und der vom Dampf erzeugte 0,27.

Bei seinen Untersuchungen über die Absorption der Wärme durch gasige Substanzen hat Hr. Tyndall besonders die äufserste energische Wirkung des Aetherdampfs auf die dunklen Wärmestrahlungen hervorgehoben. Meine Versuche zeigen, dafs die von diesem Körper auf die Strahlen einer Lampe ausgeübte Absorption auch noch sehr stark ist.

Eine natürliche Folge von alle dem Obigem war, dafs die von mir angewandte heterogene Strahlung, wenn sie durch eine Röhre gefüllt mit Aetherdampf von einem dem atmosphärischen Druck nahe kommenden Druck gegangen war, leichter durch flüssigen Aether gehen mufste, als im Fall sie in der Röhre nur Dampf von einigen Centimetern Druck angetroffen hätte. Wirklich sah ich die absorbirende Wirkung des Aethers im Troge sich fast verdoppeln, als ich den Druck des im Rohre enthaltenen Aetherdampfs um etwa 0m,58 verringerte.

Durch Operiren unter verschiedenen Drucken, aber immer *mit der heterogenen* Strahlung, auf welche ich, de

schlechten Wetters wegen, seit langer Zeit verwiesen bin, habe ich am Aetherdampf das Gesetz prüfen können, welches seit langer Zeit unter dem Namen des Gesetzes der Abnahme relativer Verluste bekannt ist. Indem ich z. B. den Druck von 10 zu 10 Centm. steigen liefs, konnte ich nachweisen, dafs die relative Gröfse der Absorption innerhalb der ersten 10 Centm. gröfser war, als die innerhalb der folgenden 10 Centm., und so fort. Ich bestehe indefs nicht hierauf, weil ich, wie gesagt, bisher nicht mit homogenen Strahlen arbeiten konnte.

Ich habe in dieser Note nicht von meinen Versuchen mit Schwefelkohlenstoff gesprochen. Die Absorption, welche derselbe, sowohl im flüssigen als im gasigen Zustand, auf die Strahlen meiner Lampe ausübte, war zu schwach, als dafs ich aus deren Studium irgend etwas in Betreff der hier mitgetheilten Hauptthatsache hätte folgern können.

XIII. *Merkwürdiger Blitzschlag.*

(Aus einem Schreiben des Dr. Hoh, K. Lyceal-Professor der Physik in Bamberg.)

Bamberg 30. Juni 1867.

Am 24. Juni dieses Jahres ereignete sich in Forchheim ein Blitzschlag, welcher zu einer bemerkenswerthen Schmelzung des nach ländlicher Sitte den Boden des Zimmers bedeckenden Sandes führte. Der Blitz fuhr am Giebel des Hauses herein, eine Strecke längs der Wand einer Stube des oberen Stockes fort, zertrümmerte einen daran hängenden Spiegel, sprang dann auf den Fufsboden über, legte auf diesem einen Weg von etwa zwei Fufs zurück, durchbrach darauf die Vordermauer des Hauses, tödtete, angeblich wieder beim Fenster des unteren Stockwerkes hereinfahrend, zwei Kinder nebst drei jungen Hunden, betäubte einen in demselben Raume anwesenden Mann, welcher im Augenblicke des Ereignisses wie von der Sonne geblendet oder in einer Flamme

stehend sich vorkam, ohne jedoch, vermuthlich wegen sofortigen Verlustes des Bewufstseins, einen Schlag zu vernehmen, und raubte endlich noch einem in einer benachbarten Hütte ruhenden Hunde das Leben. — Was an diesem ziemlich umfangreichen und complicirten elektrischen Phänomen besonderes physikalisches Interesse erweckt, ist die Bildung einer regelrechten *Blitzröhre* an einer Oertlichkeit und unter Umständen, wie es bisher nur selten oder gar nicht constatirt worden seyn mag. Die zwei Fufs lange Strecke auf dem Stubenboden des oberen Stockes, welche als ein Theil der Blitzbahn bezeichnet ward, ist nämlich durch ein röhrenförmiges Concrement angedeutet, das in schwachen Windungen und Biegungen von der Stelle, welche der Blitz von der Wand abspringend am Boden traf, genau gegen das rundliche etwas ausgezackte Loch von mehr als Thalergröfse hinläuft, durch das der elektrische Funke das Haus verliefs. Durch die Güte des Hrn. Untersuchungsrichters Bez. Ger.-Rath Miltner hier, dessen freundlicher Mittheilung ich überhaupt die Kenntnifs des Falles verdanke, kam ich in Besitz eines zollangen Stückes der Röhre, welches, aus weifsem Quarzsand (Feldspathverwitterung) bestehend, abgeplattete Cylinderform mit unregelmäfsigen seitlichen Ausbuchtungen hat, im Innern, dessen Lumen im Durchmesser von 6 bis zu 2 Pariser Linien wechselt, durch Schmelzung vollkommen glatt und glänzend verglast ist, aufsen aber durch die fest daran geklebten und unter sich zusammengebackenen Sandkörner rauh erscheint. Da der Sand in keiner allzudicken Schicht gestreut zu werden pflegt, so ist das Material zu fraglichem Schmelzproducte zum Theil wohl durch eine, vielleicht aus der längs der Funkenlinie eintretenden Luftverdünnung erklärliche Bewegung der nächstliegenden Körner gegen und um die Bahn des Blitzes bezogen worden.

XIV. *Reaction zweier Influenzmaschinen auf einander.*

Schon Hr. Holtz hat das Daseyn dieser Reaction nachgewiesen (Ann. Bd. 130, S. 170), aber bei zwei Maschinen von verschiedener Construction. Es schien mir daher nicht überflüssig, den interessanten Versuch bei Maschinen glei-

cher Art (den jetzt sehr verbreiteten mit einer ruhenden und einer beweglichen Scheibe) zu wiederholen, und, da ich dabei Gelegenheit fand, Einiges zu seiner Ergänzung zu beobachten, so will ich es hier kurz mittheilen. Ich verbinde, wie Hr. Holtz, die Elektroden der einen Maschine durch dicke und übersponnene Kupferdrähte mit denen der anderen, ziehe die Elektroden der einen Maschine weit auseinander, und schiebe die der zweiten dicht zusammen. Wenn man nun die letztere Maschine auf bekannte Weise in Thätigkeit setzt, darauf ihre Elektroden etwas auseinander zieht, und der beweglichen Scheibe der andern Maschine (deren Schnurlauf natürlich entfernt worden) einen Impuls mit der Hand ertheilt, so sieht man diese ihre Rotation fortsetzen und bald ansehnlich steigern. Die Rotation erreicht ihr Maximum, so wie man die Elektroden der treibenden Maschine nun so weit auseinander zieht, dafs keine Funken mehr zwischen ihnen überschlagen, der Strom also vollständig zu der getriebenen Maschine übergeht. Sehr deutlich fühlt man dann, dafs man bei der treibenden Maschine eine viel gröfsere Kraft anwenden mufs, um sie in Thätigkeit zu erhalten, als wenn sie bei geschlossenem Elektrodenbogen für sich wirkt[1]). In welcher Richtung der ursprüngliche Impuls ertheilt wird, ist gleichgültig. Die bewegliche Scheibe der getriebenen Maschine rotirt sowohl in der einen als in der anderen Richtung, gleichviel welche Lage die gezahnten Belege der ruhenden Scheibe gegen die Spitzenkämme besitzen. Am gröfsten ist jedoch die Geschwindigkeit, wenn die Belege den Kämmen gegenüberstehen, und die Rotation im Sinne der Zähne, also rückwärts, geschieht. Dann wird die Geschwindigkeit so grofs, dafs das Gestell der Maschine in starke Erzitterung geräth. Eine eben so grofse Rotationsgeschwindigkeit bekommt man aber auch, wenn man die ruhende Scheibe von der getriebenen Maschine ganz entfernt, also blofs die bewegliche Scheibe derselben dem treibenden Strom aussetzt. Dieſs ist die einfachste Art, den lehrreichen Versuch anzustellen. P.

1) Dieser schwere Gang der treibenden Maschine zeigt sich übrigens auch, wenn sie sich in Spitzenkämmen gegen die noch nicht rotirende Scheibe oder ganz in freier Luft entladet.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1867. ANNALEN No. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXI.

I. *Die Theorie der Newton'schen Farbenringe; von Dr. A. Wangerin.*

Durch die Arbeiten von Thomas Young, Fresnel, Poisson und Airy ist die Erscheinung der Farben dünner Blättchen, die in experimenteller Hinsicht schon von Newton aufs Genauste untersucht war, auch theoretisch in allen Einzelnheiten erklärt; und nachdem durch die Untersuchung von Provostaye und Desains. [*Annales de chimie* (3) *t.* 27, Poggendorff's Annalen Bd. 76] auch die letzte Differenz zwischen den Newton'schen Messungen und der Theorie zu Gunsten der letzteren entschieden, scheint die Theorie der Newton'schen Farbenringe ihren Abschlufs gefunden zu haben. Gleichwohl bleiben noch einige nicht unwesentliche Punkte zu erledigen. Entständen die Ringe, wie die Theorie annimmt, durch Interferenz paralleler Strahlen, so müfsten dieselben telescopisch in jeder beliebigen Entfernung sichtbar seyn; die Erfahrung lehrt aber, dafs sie nur in gewissen Entfernungen sichtbar sind, nämlich nur dann, wenn die Lamelle innerhalb der deutlichen Sehweite liegt. Sodann zeigt schon eine oberflächliche geometrische Betrachtung, dafs jene Parallelität der interferirenden Strahlen nur annähernd der Fall ist, dafs in Wirklichkeit, wenn man auf die Krümmung der Kugelfläche Rücksicht nimmt, die interferirenden Strahlen divergiren. Die bisherige Erklärung ist somit nur als eine erste Annäherung zu betrachten, und zwar als eine solche, bei der man über den Grad der Näherung nichts entscheiden kann. An eine vollständige Theorie aber mufs man die Forderung stellen, über die vernachlässigten Glieder genaue Rechenschaft zu geben.

Von diesem Gesichtspunkte aus die Theorie zu vervollständigen, sowie die theoretisch erhaltenen Resultate durch Beobachtungen zu prüfen, bildet den Inhalt der vorliegenden Arbeit, zu der ich die Anregung meinem hochverehrten Lehrer, dem Hrn. Geheimrath Neumann in Königsberg, verdanke, der mir auch die zu den Beobachtungen nöthigen Instrumente bereitwilligst zur Disposition stellte; es sey mir an diesem Orte gestattet, demselben hierfür öffentlich meinen wärmsten Dank auszusprechen.

1.

Die Lamelle werde auf der obern Seite von einer Ebene begränzt, auf der untern von einer Kugel; auf die obere Seite falle ein Bündel paralleler Strahlen. Einer derselben AB (Fig. 1 Taf. IV) trifft die Ebene in B, wird dort theilweise in die Lamelle hineingebrochen in der Richtung BC, und nachdem er im Punkte C an der Kugel reflectirt ist, tritt er in D in das obere Medium zurück, in der Richtung DE. Den Punkt D trifft zugleich ein Strahl FD aus dem einfallenden Bündel paralleler Strahlen, der dort theilweise reflectirt wird in der Richtung DG. Man sieht schon durch einfache Construction, dafs die Strahlen DE und DG divergiren. Liegt der Punkt C nicht auf dem Schnitt der Kugel mit der Einfallsebene, so liegt auch der Strahl DG nicht mehr in der Einfallsebene. — So gehen von jedem Punkte D der ebenen Platte zwei divergirende Strahlen aus, die sich im Allgemeinen wegen ihres Wegunterschieds in verschiedener Phase befinden. Wenn sich aber in einem Punkte D zwei Strahlen durchkreuzen, so gehen sie nach dem Princip der Coexistenz kleiner Bewegungen durch einander hindurch, ohne ihre Bewegung zu stören. Nur der Durchschnittspunkt D wird in Folge der zwei Impulse, die auf ihn ausgeübt werden, eine eigenthümliche Bewegung erhalten, und zwar wird D sich im Allgemeinen in einer Ellipse bewegen; nur wenn beide Strahlen in gleicher Phase sind, oder wenn die Phasendifferenz eine halbe Wellenlänge beträgt, wird die Schwingung gradlinig seyn. — Fängt man nun die beiden Strahlen mit einer Linse KK auf, so werden die durch die

Linse gebrochenen Strahlen in einem gewissen Punkte D_1 hinter der Linse sich treffen (Fig. 2 Taf. IV). Gingen beide Strahlen in gleicher Phase von D aus, so würden sie in gleicher Phase in D_1 ankommen; da die Phase in D eine verschiedene, so kommen beide Strahlen in D_1 mit derselben Phasendifferenz an, mit der sie sich in D befinden: und der Punkt D_1 mufs daher dieselben Schwingungen ausführen wie D; es entsteht also in D_1 ein Bild von D. Statt die beiden Strahlen durch eine Linse aufzufangen, kann man die Interferenz in D auch mit blofsem Auge wahrnehmen. Dann vertritt KK die Linse des Auges, und der Durchschnittspunkt D_1 der beiden Strahlen mufs, falls die Erscheinung wahrnehmbar seyn soll, auf die Netzhaut fallen. Damit diefs stattfinde, mufs der Schnittpunkt D der rückwärts verlängerten Strahlen in der deutlichen Sehweite liegen.

Man mufs also, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt, die Ringe durch ein Mikroskop sehen, das auf die obere Gränzfläche der Lamelle eingestellt ist, oder auch mit blofsem Auge innerhalb der deutlichen Sehweite. Die Ringe sind aber nicht in beliebiger Entfernung telescopisch sichtbar, weil von einer gewissen Entfernung ab von den beiden von D ausgehenden divergenten Strahlen nur der eine noch das Fernrohr trifft.

Die Berücksichtigung der Divergenz der Strahlen und die Aenderung, welche dadurch die Phasendifferenz und in Folge dessen die Formel für den Ringdurchmesser erleidet, werde ich im Folgenden entwickeln. Die strenge Durchführung der Rechnung ist nicht möglich, sondern man mufs sich auch hier mit einer gewissen Näherung begnügen; man kann aber die vernachlässigten Glieder genau ihrer Gröfse nach bestimmen.

2.

Die Gleichung der Kugel, welche die Lamelle von der untern Seite begränzt, sey

$$1)\quad x^2 + y^2 + (R + \Delta - z)^2 - R^2 = 0,$$

wobei angenommen ist, dafs die Kugel von der obern Ebene nicht völlig berührt werde, sondern dafs zwischen beiden

ein Zwischenraum von der Dicke Δ sey. Die obere Ebene ist die Ebene xy, die Lage der Axen x und y selbst in dieser Ebene ist vorläufig beliebig. Es seyen ferner a, b, c die Richtungscosinus des einfallenden Strahls AB (Fig. 1), N der Brechungsexponent von dem obern Medium in die Lamelle hinein, so sind die Richtungscosinus des gebrochenen Strahles BC:

$$a_1 = \frac{1}{N}a,\ b_1 = \frac{1}{N}b,\ c_1 = \frac{1}{N}\sqrt{N^2 - 1 + c^2}.$$

Zur Bestimmung des Richtungscosinus m, n, o des an der Kugel reflectirten Strahls CD hat man die beiden Bedingungen:

1) Der reflectirte Strahl bildet mit der Kugelnormale in C denselben Winkel, wie der einfallende Strahl;

2) der einfallende, der reflectirte Strahl und die Kugelnormale in C liegen in einer Ebene.

Aufserdem mufs seyn:

$$m^2 + n^2 + o^2 = 1.$$

Aus diesen Bedingungen ergeben sich folgende Ausdrücke für die Richtungscosinus von CD:

$$2)\quad \begin{cases} m = -a_1 + 2\dfrac{x_1}{R}\left[\dfrac{a_1x_1 + b_1y_1 + c_1(z_1 - R - \Delta)}{R}\right] \\ n = -b_1 + 2\dfrac{y_1}{R}\left[\dfrac{a_1x_1 + b_1y_1 + c_1(z_1 - R - \Delta)}{R}\right] \\ o = -c_1 + 2\dfrac{z_1 - R - \Delta}{R}\left[\dfrac{a_1x_1 + b_1y_1 + c_1(z_1 - R - \Delta)}{R}\right] \end{cases}$$

wo x_1, y_1, z_1 die Coordinaten des Punktes C, in welchem die Reflexion an der Kugel stattfindet.

Für die folgende Untersuchung kommt es nun darauf an, die Gröfsen m, n, o nicht durch x_1, y_1, z_1, sondern als Functionen der Coordinaten desjenigen Punktes D auszudrücken, in welchem der Strahl CD aus der Lamelle heraustritt. Die Coordinaten dieses Punktes seyen $x = \xi$, $y = \eta$, $z = 0$, so ist:

$$3)\quad \xi = x_1 - \frac{m}{o}z_1,\ \eta = y_1 - \frac{n}{o}z_1.$$

Aus diesen Gleichungen, verbunden mit der Gleichung 1),

hat man x_1, y_1, z_1 durch ξ und η auszudrücken. Da eine strenge Auflösung dieser Gleichungen nicht möglich, so habe ich zuerst die Gröfsen $\frac{\xi}{R}$ und $\frac{\eta}{R}$ nach Potenzen von $\frac{x_1}{R}$ und $\frac{y_1}{R}$ entwickelt und diese Reihen umgekehrt. Das Resultat ist:

$$4)\quad \begin{cases} \frac{x_1}{R} = \frac{\xi}{R} + \frac{1}{2}\frac{a_1}{c_1}\left\{\frac{\xi^2+\eta^2}{R^2} - 2\frac{\Delta}{R}\right\} \\ \qquad - \frac{1}{2}\frac{a_1}{c_1}\cdot\frac{(a_1\xi+b_1\eta)}{c_1 R}\left\{\frac{\xi^2+\eta^2}{R^2} - 2\frac{\Delta}{R}\right\} - \frac{\xi(\xi^2+\eta^2)}{R^3} \\ \frac{y_1}{R} = \frac{\eta}{R} + \frac{1}{2}\frac{b_1}{c_1}\left\{\frac{\xi^2+\eta^2}{R^2} - 2\frac{\Delta}{R}\right\} \\ \qquad - \frac{1}{2}\frac{b_1}{c_1}\cdot\frac{(a_1\xi+b_1\eta)}{c_1 R}\left\{\frac{\xi^2+\eta^2}{R^2} - 2\frac{\Delta}{R}\right\} - \frac{\eta(\xi^2+\eta^2)}{R^3} \\ \frac{z_1}{R} = \frac{\Delta}{R} + \frac{1}{2}\frac{\xi^2+\eta^2}{R^2} - \frac{1}{2}\frac{a_1\xi+b_1\eta}{c_1 R}\left\{\frac{\xi^2+\eta^2}{R^2} - 2\frac{\Delta}{R}\right\} \end{cases}$$

Den Punkt $\xi\eta$ können nur solche einmal von der Kugel reflectirte Strahlen treffen, deren Reflexionspunkt innerhalb des Kreises liegt, in welchem der von $\xi\eta$ an die Kugel gelegte Tangentenkegel letztere berührt: dieſs ergiebt die Bedingung:

$$\sqrt{x_1^2 + y_1^2} < 2\sqrt{\xi^2+\eta^2}.$$

Man kann daher von den Auflösungen des Systems der Gleichungen 3) und 1) nur die für den vorliegenden Zweck gebrauchen, in denen die Gröfsen ξ und η von derselben Ordnung sind wie x_1 und y_1. Von Auflösungen von dieser Beschaffenheit existirt aber nur eine, die in den Gleichungen 4) enthaltene.

Die Gleichungen 4) enthalten, wie schon bemerkt, keine strenge Auflösung, sondern nur eine Näherung; es sind darin schon die Glieder vierter Ordnung von $\frac{\eta}{R}$ und $\frac{\xi}{R}$ vernachlässigt, mit welchem Rechte, wird sich später zeigen. Die Reihen 4) sind übrigens sehr convergent, da, wie die Erfahrung lehrt, zur Hervorbringung der Ringe nur überall Werthe von ξ und η in's Spiel kommen, die gegen R sehr klein sind.

Es habe nun der einfallende Strahl, der beliebig polarisirt oder nicht polarisirt sey, die Componenten

$$u = A \cdot \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{ax+by+cz}{\lambda}\right\} 2\pi$$

$$v = B \cdot \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{ax+by+cz}{\lambda}\right\} 2\pi$$

$$w = C \cdot \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{ax+by+cz}{\lambda}\right\} 2\pi.$$

Der in die Lamelle gebrochene Strahl BC ist dann:

$$u_1 = A_1 \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{a_1 x+b_1 y+c_1 z}{\lambda_1}\right\} 2\pi$$

etc.

Um die Componenten des von der Kugel reflectirten Strahls CD zu erhalten, mufs man das Coordinatensystem auf ein neues orthogonales transformiren, so dafs der Punkt C Anfangspunkt des neuen Systems wird, die eine der neuen Axen (Z) mit der Kugelnormale in C zusammenfällt, die Axe Y senkrecht zur Einfallsebene liegt; durch diese Bedingungen sind die neun Transformationscoëfficienten vollständig bestimmt. Die Componenten u_1 usw. haben, auf das neue System bezogen, die Form:

$$U = A \cdot \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{\delta \pm X \sin\psi + Z\cos\psi}{\lambda}\right\} 2\pi.$$

Die Rücktransformation auf die alten Coordinaten ergiebt dann für die Componenten des Strahls CD folgende Werthe:

$$u'' = A_2 \cdot \cos(2\pi \cdot \alpha)$$
$$v'' = B_2 \cdot \cos(2\pi \cdot \alpha)$$
$$w'' = C_2 \cdot \cos(2\pi\alpha)$$

$$\alpha = \frac{t}{T} - \frac{(a_1+m)x_1+(b_1+n)y_1+(c_1+o)z_1-(mx+ny+oz)}{\lambda_1}$$

wo m, n, o, x_1, y_1, z_1, dieselbe Bedeutung haben, wie oben. Der in das obere Medium zurückgebrochene Strahl DE ist somit:

$$u''' = A_3 \cos(2\pi\beta),\quad v''' = B_3 \cos(2\pi\beta),\quad w''' = C_3 \cos(2\pi\beta)$$

$$\beta = \frac{t}{T} - \frac{N(a_1+m)x_1+N(b_1+n)y_1+N(c_1+o)z_1-(Nmx+Nny+o'z)}{\lambda}$$

wo

$$o' = \sqrt{1 - N^2 (m^2 + n^2)}$$

Hierin sind A_3, B_3, C_3 nicht mehr constant, sondern Functionen von x_1, y_1, z_1.

Von diesem Strahl brauchen wir nur den Impuls, den derselbe auf den Punkt D ausübt; wir haben also hier $x = \xi$, $y = \eta$, $z = 0$ zu setzen. Zugleich denken wir uns die Gröfsen x_1, y_1, z_1, m, n, o mittelst der Gleichungen 4) durch ξ und η ausgedrückt, so ergeben sich für den auf D ausgeübten Impuls folgende Componenten:

$$5) \quad \begin{cases} \frac{\eta^2 \delta}{R} = N c_1 \left\{ \frac{\xi^2 + \eta^2}{R^2} - 2 \frac{\Delta}{R} \right\} - \frac{N (a_1 \xi + b_1) \eta^2}{R} \left\{ \frac{\xi^2 + \eta}{R^2} - 2 \frac{\Delta}{R} \right\} \\ u_0''' = A_3 \cos \left\{ \frac{t}{T} - \frac{a\xi + b\eta + \delta}{\lambda} \right\} 2\pi \\ v_0''' = B_3 \cos \left\{ \frac{t}{T} - \frac{a\xi + b\eta + \delta}{\lambda} \right\} 2\pi \\ w_0''' = C_3 \cos \left\{ \frac{t}{T} - \frac{a\xi + b\eta + \delta}{\lambda} \right\} 2\pi \end{cases}$$

Die Phasendifferenz δ unterscheidet sich von der aus der bisherigen Theorie erhaltenen nur durch das hinzugefügte Glied dritter Ordnung der Gröfsen $\frac{\xi}{R}$, $\frac{\eta}{R}$. Dies Glied ist noch strenge entwickelt, dagegen das Glied vierter Ordnung vernachlässigt. — Bisher ist die Lage der Axen x und y in der obern Ebene noch beliebig angenommen, um die Symmetrie der Rechnung zu bewahren; wir wählen jetzt die Lage der x Axe so, dafs die Ebene xz mit der Einfallsebene zusammenfällt; dann ist, wenn φ der Einfallswinkel:

$$a = \sin \varphi \quad b = 0 \quad c = \cos \varphi$$

$$a_1 = \sin \varphi_1 = \frac{1}{N} \sin \varphi, \; b = 0, \; c_1 = \cos \varphi_1,$$

daher

$$6) \quad \begin{cases} u_0''' = A_3 \cos \left\{ \frac{t}{T} - \frac{\xi \sin \varphi + \delta}{\lambda} \right\} 2\pi \\ \text{etc.} \\ \frac{\delta}{R} = N \cos \varphi_1 \left\{ \frac{\xi^2 + \eta^2}{R^2} - 2 \frac{\Delta}{R} \right\} - \frac{\xi}{R} \sin \varphi \left(\frac{\xi^2 + \eta^2}{R^2} - 2 \frac{\Delta}{R} \right) \end{cases}$$

Im Punkte D wird ferner noch einer von den einfallenden Strahlen an der obern Ebene reflectirt; dieser übt auf den Punkt D einen Impuls aus, dessen Componenten sind

$$7)\quad \begin{cases} u_0 = A_0 \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{\xi \sin\varphi}{\lambda}\right\} 2\pi \\ v_0 = B_0 \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{\xi \sin\varphi}{\lambda}\right\} 2\pi \\ w_0 = C_0 \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{\eta \sin\varphi}{\lambda}\right\} 2\pi. \end{cases}$$

Die beiden Impulse u_0 und u_0''' setzen sich zu einer gradlinigen Schwingung U des Punktes D zusammen, ebenso v_0 und v_0''' zu V, w_0 und w_0''' zu W.

Diese drei gradlinigen Schwingungen des Punktes D bewirken, dafs die resultirende Bewegung dieses Punktes eine elliptische wird. Für die Intensität derselben ist das Maafs die Summe der Quadrate der Geschwindigkeiten des Theilchens während der Dauer von m Undulationen, dividirt durch die Dauer, also:

$$J = \frac{1}{m.T}\int_0^{m.T}\left\{\left(\frac{dU}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dV}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dW}{dt}\right)^2\right\} dt$$

$$= 2\left(\frac{\pi}{T}\right)^2\Big\{A_0^2 + B_0^2 + C_0^2 + A_3^2 + B_3^2 + C_3^2 + 2\,(A_0 A_3 + B_0 B_3 + C_0 C_3)\cos\frac{\delta}{\lambda}2\pi\Big\}.$$

Um zu entscheiden, wann J ein Maximum oder Minimum, ist das Vorzeichen der Gröfse

$$A_0 A_3 + B_0 B_3 + C_0 C_3$$

zu bestimmen. Nun sind die Gröfsen A_0, B_0, C_0 constant, A_3, B_3, C_3 dagegen Functionen von ξ und η. Die Entwickelung derselben nach Potenzen von $\frac{\xi}{R}$ und $\frac{\eta}{R}$ ergiebt dafs das constante Glied der Gröfse nach weit überwiegt und für sich allein schon das Vorzeichen des Ausdrucks bestimmt. Eine erste Näherung wird man daher erhalten, wenn man statt jener Gröfse nur das constante Glied der Entwickelung setzt. Dies Glied erhält man unmittelbar, wenn man statt der Kugelfläche eine der obern parallele Ebene

setzt. Für diesen Fall aber ergeben die Intensitätsformeln des reflectirten und gebrochenen Lichts, dafs die Gröfsen

$$A_0 A_3 + B_0 B_3 + C_0 C_3$$

negativ, falls die Gränzmedien der Lamelle entweder beide optisch dichter oder beide optisch weniger dicht sind, als das Medium in der Lamelle. Nur in dem Falle, dafs das Medium in der Lamelle eine mittlere Dichtigkeit zwischen den Gränzmedien besitzt, ist der Ausdruck positiv. Daraus folgt, dafs in den beiden ersten Fällen

J ein Maximum, wenn $\frac{\delta}{\lambda} 2\pi = (2h + 1)\pi$,

J ein Minimum, wenn $\frac{\delta}{\lambda} 2\pi = 2h\pi$;

in dem letzten Falle sind nur die Werthe der Maxima und Minima vertauscht.

Die Gleichung

$$\delta = \frac{2h+1}{2}\lambda \text{ oder } \delta = h\lambda$$

ist somit die Gleichung der Curve, welche die Ringe bilden. Mit Vernachlässigung des Gliedes dritter Ordnung in dem Ausdruck für δ (6) ergiebt sich genau die alte Formel. Dies Glied bestimmt somit den Grad der Näherung der alten Theorie. Zur bessern Uebersicht empfiehlt es sich, die Curvengleichung in Polarcoordinaten darzustellen durch die Transformation

$$\xi = \varrho \cos\vartheta, \quad \eta = \varrho \sin\vartheta,$$

wo ϱ der Radiusvector der Ringe, vom Berührungspunkt der Kugel mit der Ebene aus gerechnet, ϑ der Winkel, welchen der Radiusvector mit der Einfallsebene bildet. Die Curvengleichung ist dann

$$8) \quad (\varrho^2 - 2R\,.\,\Delta)\left\{1 - \operatorname{tg}\varphi_1\,.\cos\vartheta\,.\,\frac{\varrho}{R}\right\} = \frac{2h+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda\,.\,R.$$

Entwickelt man aus dieser Gleichung $\frac{\varrho}{R}$ nach Potenzen von $\sqrt{\frac{\lambda}{R}}$, so ergiebt sich

$$9) \quad \frac{\varrho}{R} = \sqrt{\frac{2h+1}{2N\cos\varphi_1}\frac{\lambda}{R} - 2\frac{\Delta}{R}} + \frac{1}{2}\operatorname{tg}\varphi_1\,.\cos\vartheta\,.\,\frac{2h+1}{2N\cos\varphi_1}\,.\,\frac{\lambda}{R}$$

Dabei ist das Glied $\frac{\lambda}{R}$ noch genau, denn es läfst sich nachweisen, dafs in dem Ausdruck für δ die vernachlässigten Glieder nur auf das nächste Glied der Entwickelung, das $\sqrt{\frac{\lambda}{R}}^3$ proportional ist, Einfluſs haben. Das Glied $\sqrt{\frac{\lambda}{R}}^3$ ist aber gegen die andern so gering, dafs ein Einfluſs desselben auch durch die genauesten Messungen nicht zu zeigen wäre. Denn für die Linie D des Spectrums ist

$$x = 0{,}00058888^{mm},\ R \text{ sey} = 100^{mm},$$

so ist das vernachlässigte Glied $= 0{,}00000588$ des ersten Gliedes. Die Formel 9) enthält also eine vollständig hinreichende Näherung.

In rechtwinkeligen Coordinaten ξ, η ergiebt sich mit Vernachlässigung von $\sqrt{\frac{\lambda}{R}}^3$ usw. folgende Gleichung der Ringcurven:

$$10)\quad \left\{\xi - \tfrac{1}{2}\operatorname{tg}\varphi_1 \frac{2k+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda\right\}^2 + \eta^2 = \left(\frac{2k+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda - \Delta\right).R$$

d. h. die Punkte gleicher Intensität liegen auf einem Kreise, dessen Mittelpuukt jedoch nicht der Berührungspunkt der ebenen Platte mit der Kugel ist; sondern dieser Mittelpunkt ist in der Einfallsebene um die Gröfse

$$\tfrac{1}{2}\operatorname{tg}\varphi_1 \cdot \frac{2k+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda$$

verschoben. Die Ringe bilden also *excentrische* Kreise, deren Mittelpunkte sämmtlich in der Einfallsebene liegen; der Kreisradius ist derselbe, wie ihn die bisherige Theorie ergab.

Für die Praxis wird es immer auf die Messung des Radiusvector der Ringe ankommen, den die Formel 9) ergiebt. Diese Formel unterscheidet sich von der alten dadurch, dafs noch ein Glied hinzugefügt ist, welches proportional der Wellenlänge selbst, und das aufserdem von dem Winkel abhängig ist, den der Radiusvector mit der Einfallsebene bildet.

Für den Radiusvector senkrecht zur Einfallsebene, also für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ und $\vartheta = \frac{3\pi}{2}$ ergiebt sich:

$$11) \quad r_0 = \sqrt{\frac{2k+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda - \Delta}\,\sqrt{R}.$$

Der Radiusvector senkrecht zur Einfallsebene befolgt also genau das Newton'sche Gesetz [für $\Delta = 0$, d. h. wenn sich Ebene und Kugel genau berühren]; und der Werth von r_0 ist genau derselbe, wie ihn die bisherige Theorie ergiebt.

Für den Radiusvector der Ringe in der Einfallsebene ergeben sich mit Rücksicht auf dessen perspectivische Verkürzung:

$$12) \quad \begin{cases} \text{für } \vartheta = 0 \\ r_1 = \cos\varphi \cdot \sqrt{\frac{2k+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda - \Delta}\,\sqrt{R} \\ \qquad\qquad + \frac{1}{2}\cos\varphi \cdot \operatorname{tg}\varphi_1 \cdot \frac{2k+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda, \\ \text{für } \vartheta = \frac{\pi}{2} \\ r_{11} = \cos\varphi \sqrt{\frac{2k+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda - \Delta}\,\sqrt{R} \\ \qquad\qquad - \frac{1}{2}\cos\varphi_1 \cdot \operatorname{tg}\varphi \cdot \frac{2k+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda \\ r_1 - r_{11} = \cos\varphi \cdot \operatorname{tg}\varphi_1 \cdot \frac{2k+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda. \end{cases}$$

Die beiden Radienvectoren der Ringe in der Einfallsebene sind also verschieden, je nachdem man sich vom Berührungspunkte nach der Lichtquelle hin bewegt, oder sich von ihr entfernt. Die Differenz beider Radienvectoren ist proportional der Wellenlänge, proportional der Ordnungszahl der Ringe und der Tangente des Einfallswinkels, aber *unabhängig vom Kugelradius. Die Radienvectoren in der Einfallsebene befolgen also nicht mehr das Newton'sche Gesetz.* Das Correctionsglied, das zu ihnen hinzukommt, hat gegen das erste Glied einen gröfseren Einfluſs bei kleinerem Kugelradius, ferner ist es bei den entfernteren Ringen merkbarer, als bei den näher dem Berührungspunkte

liegenden. — Der *Durchmesser* der Ringe in der Einfallsebene $r_i + r_u$ dagegen befolgt ebenfalls strenge das Newton'sche Gesetz.

3.

Bisher habe ich nur eine einfache Reflexion an der Kugel berücksichtigt. Zur strengen Beweisführung ist es nöthig, auch die wiederholten Reflexionen an der untern Fläche in Betracht zu ziehen, worauf zuerst Poisson aufmerksam gemacht hat [*Annales de Chimie* (2) *XXII*, 1823, p. 337]. Der einmal an der Kugel reflectirte Strahl CD (Fig. 3) tritt bei D nicht ganz aus der Lamelle heraus, sondern wird theilweise in die Lamelle zurückgeworfen, bei C_1 nochmals an der Kugel reflectirt, tritt bei D_1 theilweise aus usw. So sieht man, dafs in jedem Punkte D der obern Platte nicht blofs ein Strahl aus der Lamelle heraustritt, sondern unendlich viele Strahlen, die alle eine verschiedene Anzahl von Reflexionen an der Kugel erlitten haben. Um die Impulse, welche alle diese Strahlen auf den gemeinsamen Austrittspunkt ausüben, zu finden, habe ich zuerst die Richtungscosinusse des h mal an der Kugel reflectirten Strahls gesucht, sowie die Phasendifferenz, welche der Strahl durch h malige Reflexion erlitten, und alle diese Gröfsen habe ich dann durch die Coordinaten des schliefslichen Austrittspunkts aus der Lamelle ausgedrückt. Dabei habe ich den Zwischenraum Δ zwischen der ebenen Platte und der Kugel $= 0$ angenommen. Es ergiebt sich dann, dafs auf einen beliebigen Punkt D der obern Platte, dessen Coordinaten

$$x = \xi,\ y = \eta,\ z = 0$$

sind, von dem h mal reflectirten Strahl folgende Impulse ausgeübt werden:

$$u_h = A_h \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{\xi \sin\varphi + \delta_h}{\lambda}\right\} 2\pi$$

$$v_h = B_h \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{\xi \sin\varphi + \delta_h}{\lambda}\right\} 2\pi$$

$$w_h = C_h \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{\xi \sin\varphi + \delta_h}{\lambda}\right\} 2\pi$$

$$\frac{\delta_h}{R} = h \cdot N \cos\varphi_1 \frac{\xi^2 + \eta^2}{R^2} + h^2 N \sin\varphi_1 \frac{\xi}{R} \cdot \frac{\xi^2 + \eta^2}{R^2}$$

Um daher die Schwingungen kennen zu lernen, welche ein Punkt ξ, η in Folge aller auf ihn ausgeübten Impulse ausführt, hat man alle Impulse u_h zusammenzusetzen, wo für h nach einander alle positiven ganzen Zahlen zu nehmen sind. Dabei ist jedoch zu bemerken, dafs die Gröfse A_h sehr schnell abnimmt, wenn h wächst, nämlich in einer geometrischen Reihe, deren Exponent kleiner als 1.

Zu diesen Strahlen kommt noch der unmittelbar an der obern Fläche reflectirte Strahl:

$$u_0 = A_0 \cos\left(\frac{t}{T} - \frac{\xi \sin\varphi}{\lambda}\right) 2\pi.$$

. . . . . .

Der Coëfficient A_0 ist immer constant, alle anderen Coëfficienten A_h, B_h, C_h sind Functionen von ξ und η, die wir jedoch aus demselben Grunde wie oben vorläufig als constant ansehen können. Es ergiebt sich dann, dafs die Coëfficienten A_1, A_2 usw. alle dasselbe Vorzeichen haben, A_0 das entgegengesetzte Zeichen von diesen. Nehmen wir der Einfachheit wegen an, die Lamelle sei auf beiden Seiten von demselben Medium begränzt, und es sey α der Coëfficient, den ein Strahl bei der Reflexion innerhalb der Lamelle annimmt, β der Coëfficient bei der Brechung von dem obern Medium in die Lamelle hinein, β_1 der bei der Brechung von der Lamelle in das obere Medium zurück, also für den in der Einfallsebene polarisirten Strahl;

$$\alpha = \frac{\sin(\varphi_1 - \varphi)}{\sin(\varphi_1 + \varphi)}$$

$$\beta = \frac{2\sin\varphi \cdot \cos\varphi}{\sin(\varphi_1 + \varphi)}$$

$$\beta_1 = \frac{2\sin\varphi_1 \cdot \cos\varphi_1}{\sin(\varphi_1 + \varphi)}$$

so ist

$$A_0 = -\alpha J$$

$$A_1 = \alpha\beta\beta_1 J$$

$$A_2 = \alpha^3\beta\beta_1 J$$

. . . . . .

$$A_h = \alpha^{2h-1}\beta\beta_1 J.$$

Alle Impulse a_h setzen sich zu einer geradlinigen Schwingung U zusammen, deren Gleichung ist:

$$U = J.\cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{\xi \sin\varphi}{\lambda}\right\} 2\pi . \left\{ -\alpha + \sum_1^\infty{}^{h} \alpha^{2h-1}\beta\beta_1 \cos\frac{2\pi . \delta_h}{\lambda}\right\}$$
$$+ J.\sin\left\{\frac{t}{T} - \frac{\xi \sin\varphi}{\lambda}\right\} 2\pi . \left\{\sum_1^\infty{}^{h} \alpha^{2h-1}\beta\beta_1 \sin\frac{2\pi . \delta_h}{\lambda}\right\}.$$

Die Intensität dieser Schwingung ist:

$$J^2 . \left\{ -\alpha + \beta\beta_1 \sum_1^\infty{}^{h} \alpha^{2h-1} \cos\frac{2\pi . \delta_h}{\lambda}\right\}^2$$
$$+ J^2 \left\{\beta\beta_1 \sum_1^\infty{}^{h} \alpha^{2h-1} \sin\frac{2\pi\,\delta_h}{\lambda}\right\}^2.$$

Damit J ein Maximum oder Minimum werde, müssen folgende zwei Gleichungen erfüllt seyn:

1) $$O = -\left\{ -\alpha + \beta\beta_1 \sum_1^\infty{}^{h} \alpha^{2h-1} \cos\frac{2\pi\,\delta_h}{\lambda}\right\} .$$
$$. \left\{ \sum_1^\infty{}^{h} \left(2hN\cos\varphi_1 \frac{\xi}{R} - h^2 \sin\varphi \frac{(3\xi^2+\eta^2)}{R^2}\right) . \alpha^{2h-1} \sin\frac{2\pi\delta_h}{\lambda}\right\}$$
$$+ \beta\beta_1 \left(\sum_1^\infty{}^{h} \alpha^{2h-1} \sin\frac{2\pi\,\delta_h}{\lambda}\right) \left\{\sum_1^\infty{}^{h} \left(2hN\cos\varphi_1 \frac{\xi}{R}\right.\right.$$
$$\left.\left. - h^2 \sin\varphi \frac{3\xi^2+\eta^2}{R^2}\right) \alpha^{2h-1} \cos\frac{2\pi\delta_h}{\lambda}\right\}$$

2) $$O = -\left\{ -\alpha + \beta\beta_1 \sum_1^\infty{}^{h} \alpha^{2h-1} \cos\frac{2\pi\,\delta_h}{\lambda}\right\} .$$
$$. \left\{ \sum_1^\infty{}^{h} \left(2hN\cos\varphi_1 \frac{\eta}{R} - 2h^2 \sin\varphi \frac{\xi\eta}{R^2}\right) \alpha^{2h-1} \sin\frac{2\pi\,\delta_h}{\lambda}\right\}$$
$$+ \beta\beta_1 \left(\sum_1^\infty{}^{h} \alpha^{2h-1} \sin\frac{2\pi\,\delta_h}{\lambda}\right) \left\{\sum_1^\infty{}^{h} \left(2hN\cos\varphi_1 \frac{\eta}{R} - 2h^2 \sin\varphi \frac{\xi\eta}{R^2}\right)\right.$$
$$\left. . \alpha^{2h-1} \cos\frac{2\pi\delta_h}{\lambda}\right\}.$$

Wollte man in dem Ausdruck für δ_h die Glieder dritter Ordnung in Bezug auf ξ und η vernachlässigen gegen die Glieder zweiter Ordnung, so würden die beiden Gleichungen den gemeinsamen Factor enthalten

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda} N\cos\varphi_1 \frac{\xi^2+\eta^2}{R},$$

da für eine beliebige ganze Zahl h

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda} hN\cos\varphi_1 \frac{\xi^2+\eta^2}{R}$$

diese Gröfse als Factor enthält. Es würde daher beiden Gleichungen zu gleicher Zeit genügt werden durch die Gleichung

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}N\cos\varphi_1\frac{\xi^2+\eta^2}{R}=0,$$

woraus sich ergeben würde

$$\sqrt{\xi^2+\eta^2}=\sqrt{\frac{2i+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda}\sqrt{R}\quad\text{für die Maxima,}$$

$$\sqrt{\xi^2+\eta^2}=\sqrt{\frac{2i}{2N\cos\varphi_1}\lambda}\sqrt{R}\quad\text{für die Minima.}$$

Da die Gröfsen dritter Ordnung in Bezug auf ξ und η klein sind gegen die Gröfsen zweiter Ordnung [denn dort, wo das Glied dritter Ordnung etwa wegen seines Coëfficienten h^2 einen sehr merkbaren Werth gegen das erste Glied hat, ist die Intensität des betreffenden Strahls eine so geringe, dafs dieser Strahl zu vernachlässigen], so bilden die aufgestellten Ausdrücke für $\sqrt{\xi^2+\eta^2}$ jedenfalls einen ersten Näherungswerth für die Radien der Ringe. In Wirklichkeit wird daher seyn:

$$\varrho=\sqrt{\xi^2+\eta^2}=\sqrt{\frac{2i+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda}\sqrt{R}+\varepsilon$$

$$\xi=\varrho\,.\cos\vartheta.\quad\eta=\varrho\sin\vartheta.$$

Setzt man diesen Ausdruck für ϱ in die Gleichungen 1) und 2) ein, so erhält man *zwei* Gleichungen zur Bestimmung des Correctionsgliedes ε. Da ε klein gegen das erste Glied, so kann man $\sin\varepsilon=\varepsilon$, $\cos\varepsilon=1$ setzen; dann reduciren sich die beiden Gleichungen für ε auf eine einzige, aus welcher sich, wenn man, wie oben, $\sqrt{\frac{\lambda}{R}}^3$ gegen $\sqrt{\frac{\lambda}{R}}^2$ vernachlässigt, folgender Werth von ε ergiebt:

$$\varepsilon=\tfrac{1}{2}\operatorname{tg}\varphi_1\frac{2i+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda\,.\,C.\cos\vartheta.$$

Die Radienvectoren des in der Einfallsebene polarisirten Lichts haben somit folgende Werthe:

1) für die Maxima:

$$\varrho = \sqrt{\frac{2i+1}{2N\cos\varphi_1}\lambda}\sqrt{R} + \tfrac{1}{2}C \cdot \operatorname{tg}\varphi_1 \cdot \cos\vartheta \frac{2i+1}{2N\cos\varphi_1} \cdot \lambda,$$

2) für die Minima:

$$\varrho = \sqrt{\frac{2i}{2N\cos\varphi_1}\lambda}\sqrt{R} + \frac{C'}{2} \cdot \operatorname{tg}\varphi_1 \cos\vartheta \frac{2i}{2N\cos\varphi_1}\lambda,$$

wo ϑ wieder der Winkel, welchen der Radius vector mit der Einfallsebene bildet. Diese Werthe von ϱ unterscheiden sich von den bei zwei Strahlen erhaltenen dadurch, dafs das Correctionsglied hier noch mit einem Factor C resp. C' multiplicirt. Diese Factoren haben folgende Werthe:

$$C = \frac{\left(\sum_1^\infty (-1)^\lambda h^3 \alpha^{2\lambda-1}\right) \cdot \left\{-\alpha + \beta\beta_1 \sum_1^\infty (-1)^\lambda \alpha^{2\lambda-1}\right\} - \beta\beta_1 \left\{\sum_1^\infty (-1)^\lambda h \alpha^{2\lambda-1}\right\} \left\{\sum_1^\infty (-1)^\lambda h^3 \alpha^{2\lambda-1}\right\}}{\left(\sum_1^\infty (-1)^\lambda h^2 \alpha^{2\lambda-1}\right\} \cdot \left\{-\alpha + \beta\beta_1 \sum_1^\infty (-1)^\lambda \alpha^{2\lambda-1}\right\} - \beta\beta_1 \left\{\sum_1^\infty (-1)^\lambda h \alpha^{2\lambda-1}\right\}^2}$$

oder nach Ausführung der Summation:

$$C = \frac{(1+\alpha^2+\beta\beta_1)(1-4\alpha^2+\alpha^4) - \beta\beta_1(1-\alpha^2)}{(1+\alpha^2)[(1+\alpha^2+\beta\beta_1)(1-\alpha^2) - \beta\beta_1]}$$

$$C' = \frac{(1-\alpha^2+\beta\beta_1)(1+4\alpha^2+\alpha^4) - \beta\beta_1(1+\alpha^2)}{(1-\alpha^2)[(1-\alpha^2+\beta\beta_1)(1+\alpha^2) - \beta\beta_1]}$$

Wollte man diese Factoren nach Potenzen von α entwickeln, so würde man, da auch $\beta\beta_1$ von der Ordnung α^2 ist, die Factoren $= 1$ erhalten, falls man schon α^2 vernachlässigte. Die dadurch erhaltene Näherung ist aber schon vollständig genügend; denn das zu den alten Formeln von mir neu hinzugefügte Correctionsglied hat gegen das Hauptglied überhaupt nur einen geringen Werth; für $R = 100^{mm}$ $\lambda = 0{,}006564^{mm}$, $\varphi = 80°$ würde für den siebenten Ring das Correctionsglied ungefähr $= \frac{1}{25}$ des Hauptgliedes seyn. Jenes Glied hat also für $C = 1$ schon einen gegen das Hauptglied so geringen Werth, dafs die neu hinzutretende Correction, die von α^2 herrührt, fast ohne allen Einfluſs ist.

Wir haben hier nur die Intensität der Schwingungen des Punktes u betrachtet, soweit sie von den Componenten u_λ herrührt; die Schwingungen v_λ würden ganz denselben Werth für ϱ ergeben; für die Schwingungen v_λ würden nur die Factoren C und C' andere Werthe annehmen, die jedoch ganz ähnlich gebildet sind wie C und C', so dafs mit Vernachlässigung von α^2 in dem Ausdruck für C der Werth von ϱ auch hier mit dem vorigen identisch wird.

Da ferner die Intensität eines elliptisch polarisirten Strahls der Summe der Intensitäten der senkrechten Componenten proportional, so sieht man, dafs sich mit Vernachlässigung von α^2 auch für beliebig polarisirtes, daher auch für natürliches Licht, dieselben Werthe der Ringdurchmesser ergeben. —

4.

Es sind in dem Bisherigen die Amplituden der aus der Lamelle austretenden Strahlen, A_λ, B_λ, C_λ (Seite 509) noch als constant angenommen, während sie in Wirklichkeit ebenfalls Functionen von ξ und η. Es ist noch zu untersuchen, welchen Einfluſs die Variabilität dieser Coëfficienten auf die Werthe des Ringdurchmessers ausübt. Ich habe mich bei dieser Untersuchung auf den Fall zweier Strahlen beschränkt; es ergab sich, dafs wegen dieses Umstandes zu dem Ausdruck von ϱ noch folgendes Glied hinzuzufügen:

$$\varepsilon = \frac{D.\lambda}{(2\pi)^2.(2i+1)} \text{ für die Maxima,}$$

$$\varepsilon' = \frac{D'.\lambda}{(2\pi)^2.2i} \text{ für die Minima,}$$

wo $2i+1$ resp. $2i$ die Ordnungszahlen der Ringe; D und D' sind Constante. Die Berechnung derselben ergiebt, dafs diese Glieder wegen des Nenners $(2\pi)^2 2i$ gegen das vorher entwickelte Correctionsglied, welches $2i$ als Factor hatte, gering sind und für die weiter entfernten Ringe kleiner werden; für diese nimmt aber das vorher entwickelte Glied überhaupt erst einen merkbaren Werth an, so dafs die Glieder ε und ε' auf den ganzen Werth des Ringdurchmessers ohne allen Einfluſs sind.

5.

Bei der bisherigen Betrachtung ist angenommen, dafs die beiden Strahlen, welche von jedem Punkte D (Fig. 1 Taf. IV) der obern Gränzfläche der Lamelle ausgehen, ohne weitere Aenderung ins Auge gelangen; oder, was dasselbe, dafs das Auge sich in dem Medium befindet, durch welches die Lamelle oben begränzt wird.

In den meisten Fällen jedoch erleiden die beiden von D ausgehenden Strahlen, ehe sie ins Auge gelangen, noch eine Brechung, wodurch ihre Phasendifferenz geändert wird. Diese Aenderung ist, wie man von vorne herein übersehen kann, nicht mehr unabhängig von der Dicke der Platte, welche die Lamelle auf der obern Seite begränzt, da ja die beiden von D ausgehenden Strahlen gegen einander geneigt sind, also einen verschiedenen Weg in der obern Platte zurücklegen, und die Differenz der Wege von der Plattendicke abhängt.

Berücksichtigt man nur eine Reflexion an der Kugel, so gehen von jedem Punkte D der obern Gränzfläche der Lamelle zwei Strahlen aus DE und DE_1 (Fig. 4, Taf. IV). Der Strahl DE tritt bei E in Luft ein in der Richtung EF, der andere bei E_1 in der Richtung E_1F_1. Nehmen wir der Einfachheit halber an, das Medium über der ebenen Platte, worin sich das Auge befindet, sey dasselbe wie das

Medium in der Lamelle; φ sey der Einfallswinkel, λ die Wellenlänge in Glas, φ_1 und λ_1 in Luft, also N der Brechungsexponent von Glas in Luft, so ist der einfallende Strahl CD:

$$A \cdot \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{x\sin\varphi + z\cos\varphi}{\lambda}\right\} 2\pi,$$

der reflectirte Strahl DE:

$$A_1 \cdot \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{x\sin\varphi - z\cos\varphi}{\lambda}\right\} 2\pi,$$

da die Reflexion an der Ebene $z = 0$ stattfindet; oder DE

$$= A_1 \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{x\sin\varphi - (z+d)\cos\varphi + d\cos\varphi}{\lambda}\right\} 2\pi,$$

wo d die Dicke der Glasplatte. Dieser Strahl wird nun gebrochen an der Ebene $z + d = 0$; daher ist die Gleichung des gebrochenen Strahls EF:

$$A_2 \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{x\sin\varphi_1 - (z+d)\cos\varphi_1}{\lambda_1} - \frac{d\cos\varphi}{\lambda}\right\} 2\pi$$

$$= A_2 \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{x\sin\varphi_1 - (z+d)\cos\varphi_1 + \frac{1}{N}d\cos\varphi}{\lambda_1}\right\} 2\pi.$$

Setzt man nun

$$d_1 = d\left\{\frac{1}{N}\frac{\cos\varphi}{\cos\varphi_1} - 1\right\},$$

so ist der Strahl EF:

$$A_2 \cos\left\{\frac{t}{T} - \frac{x\sin\varphi_1 - (z - d_1)\cos\varphi_1}{\lambda_1}\right\} 2\pi,$$

d. h. dieser Strahl hat dieselbe Gleichung, als wäre er in einem Punkte G reflectirt, dessen Entfernung von der Ebene $z = 0\,\frac{1}{2}\,d_1$ ist, und käme dann ungebrochen ins Auge. Da nun alle unmittelbar an der obern Fläche reflectirten Strahlen parallel sind, so kommen alle Strahlen EF so ins Auge, als ob sie an einer Ebene reflectirt wären, die um $\frac{1}{2}d_1$ unterhalb der Ebene $z = 0$ liegt, und zwar, als ob diese Reflexion in Luft stattfände und die Strahlen nachher weiter keine Brechung erlitten. Die Ebene $z - \frac{1}{2}d_1 = 0$ vertritt hier also dieselbe Stelle, welche ohne Berücksichtigung der letzten Brechung die obere Gränzebene der Lamelle ein-

nahm; jedem Punkte der Ebene $z = 0$ entspricht ein Punkt der Ebene $z - \frac{1}{2}d_1 = 0$ und umgekehrt. Ebenso wie wir nun vorher die beiden in einem Punkte D sich schneidenden Strahlen betrachteten und ihre Impulse auf den Punkt D zusammensetzten, so müssen wir hier die Impulse zusammensetzen, welche auf einen Punkt G der Ebene $z - \frac{1}{2}d_1 = 0$ von den beiden Strahlen ausgeübt werden, deren einer dem System EF, der andre dem System E_1F_1 angehört. Aus den Formeln für die Richtungscosinus der Strahlen DE und DE_1 ergiebt sich nun, dafs zwei Strahlen DE und DE_1, die von demselben Punkte D ausgehen, wenn sie an der Ebene $z + d = 0$ gebrochen und rückwärts verlängert werden, *nicht* denselben Punkt G der Ebene $z - \frac{1}{2}d_1 = 0$ treffen, und sich im Allgemeinen überhaupt nicht schneiden.

Man hat daher, dem Obigen analog, zu untersuchen, welcher der Strahlen EF, und welcher der Strahlen E_1F_1 trifft einen gegebenen Punkt G; in beiden Strahlen hat man sämmtliche Gröfsen durch die Coordinaten des Punktes G, auszudrücken, dann die Impulse zusammenzusetzen, welche beide Strahlen auf G ausüben, und schliefslich zu untersuchen, wann die Intensität der Schwingungen des Punktes G ein Maximum oder Minimum wird. Daraus ergiebt sich, falls d einen kleinen Werth gegen R hat:

1) Der Mittelpunkt der Ringe, d. h. das erste Minimum ist nicht mehr, wie vorher, der Berührungspunkt der ebenen Platte mit der Kugel, sondern fällt in den Punkt

$$x = -\operatorname{tg}\varphi \cdot \frac{1 - N^2}{N^2 \cos^2 \varphi} d, \quad y = 0;$$

die Ringe haben also in der Einfallsebene eine gemeinsame Verschiebung erlitten um die Gröfse

$$\operatorname{tg}\varphi_1 \cdot \frac{1 - N^2}{N^2 \cos^2 \varphi} \cdot d,$$

oder, wegen der perspectivischen Verkürzung, um

$$\sin \varphi_1 \cdot \frac{1 - N^2}{N^2 \cos^2 \varphi} \cdot d.$$

2) Für den Radius vector der Ringe von diesem Punkte aus ergiebt sich folgender Werth:

$$\varrho = \sqrt{\frac{2k+1}{2\cos\varphi_1}\lambda_1} - 2\Delta\sqrt{R}\left\{1 - \frac{1-N^2}{N\cos\varphi\cos\varphi_1}\cdot\frac{d}{R}\cdot\right.$$
$$\left.\cdot\left(1 + \frac{\cos^2\varphi + N^2\cos^2\varphi_1}{\cos^2\varphi\cos^2\varphi_1}\sin^2\varphi_1\cdot\cos^2\vartheta\right)\right\}$$
$$+ \tfrac{1}{2}\operatorname{tg}\varphi_1\cos\vartheta\frac{2k+1}{2\cos\varphi_1}\lambda_1,$$

wo wieder ϑ der Winkel, den der Radiusvector mit der Einfallsebene bildet. — Diese Gleichung läfst nicht mehr, wie die frühere, die man ohne Berücksichtigung der Brechung erhielt, eine so einfache Deutung als excentrische Kreise zu, sondern es ergiebt sich eine etwas complicirtere Curve, deren Gleichung man erhalten würde, wenn man in der obigen Gleichung setzt:

$$\cos\vartheta = \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2}},\quad \varrho = \sqrt{x^2+y^2}.$$

Das neue Curvensystem ist übrigens excentrischen Kreisen sehr ähnlich.

3) Es ergiebt sich aus der vorstehenden Gleichung für den Radiusvector in der Richtung senkrecht zur Einfallsebene, also für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ und $\vartheta = \frac{3\pi}{2}$:

$$\varrho = \sqrt{\frac{2k+1}{2\cos\varphi_1}\lambda_1} - 2\Delta\sqrt{R}\left\{1 - \frac{1-N^2}{N\cos\varphi\cos\varphi_1}\frac{d}{R}\right\},$$

und zwar gleichgültig, ob $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ oder $\vartheta = \frac{3\pi}{2}$, d. h. der Radius in der Richtung senkrecht zur Einfallsebene ist nach beiden Seiten hin gleich und befolgt genau das Newton'sche Gesetz, dafs für $\Delta = 0$ die Maxima sich verhalten wie die Quadratwurzeln aus den ungeraden Zahlen, die Minima, wie die Quadratwurzeln aus den geraden Zahlen. Der Radiusvector ist aber noch abhängig von der Dicke d der ebenen Glasplatte.

Es folgt ferner leicht, dafs durch die Einfallsebene die Ringe symmetrisch getheilt werden, da für ϑ und für $-\vartheta$ ϱ denselben Werth hat.

4) Um den Radiusvector in der Richtung der Einfallsebene zu erhalten, hat man $\vartheta = 0$, resp. $\vartheta = \pi$ zu setzen.

Um die wirkliche Erscheinung zu erhalten, müfste man aufserdem noch die Ebene der Ringe auf eine Ebene senkrecht zur Sehaxe projiciren, also den Werth von φ für unsern Fall noch mit $\cos\varphi_1$ multipliciren. Daraus ergiebt sich: für $\vartheta = 0$:

$$r_1 = \cos\varphi_1 \sqrt{\frac{2k+1}{2\cos\varphi_1}\lambda_1} - 2\Delta\sqrt{R}\left\{1 - \frac{1-N^2}{N\cos\varphi\cos\varphi_1}\frac{\Delta}{R}\cdot\right.$$
$$\left.\left(1 + \frac{\cos^2\varphi + N^2\cos^2\varphi_1}{\cos^2\varphi\cos^2\varphi_1}\sin^2\varphi_1\right)\right\} + \frac{1}{4}\sin\varphi_1\frac{2k+1}{2\cos\varphi_1}\lambda_1$$

für $\vartheta = \pi$

$$r_{11} = \cos\varphi_1 \sqrt{\frac{2k+1}{2\cos\varphi_1}\lambda_1} - 2\Delta\sqrt{R}\left\{1 - \frac{1-N^2}{N\cos\varphi\cos\varphi_1}\frac{\Delta}{R}\cdot\right.$$
$$\left.\left(1 + \frac{\cos^2\varphi + N^2\cos^2\varphi_1}{\cos^2\varphi\cdot\cos^2\varphi_1}\sin^2\varphi_1\right)\right\} - \frac{1}{4}\sin\varphi_1\frac{2k+1}{2\cos\varphi_1}\lambda_1,$$

wo r_1 oder r_{11} zu nehmen, je nachdem man vom Mittelpunkte der Ringe aus nach der Lichtquelle hingeht oder sich von ihr entfernt. Diese beiden Radien, die das Newton'sche Gesetz nicht mehr befolgen, sind verschieden; ihre Differenz ist:

$$r_1 - r_{11} = \tfrac{1}{2}\operatorname{tang}\varphi_1\,(2k+1)\,\lambda_1,$$

also 1) proportional der Tangente des Einfallswinkels in Luft, proportional der Ordnungszahl der Ringe und der Wellenlänge,

2) unabhängig vom Kugelradius, so dafs der relative Werth der Differenz gegen das Hauptglied um so gröfser wird, je kleiner R ist.

6.

Dafs ein Theil der vorher entwickelten theoretischen Resultate, namentlich die Excentricität der Ringe in der Richtung der Einfallsebene, noch nicht durch Beobachtungen bestätigt, liegt zunächst wohl an dem verhältnifsmäfsig so kleinen Werthe dieser Gröfse. Dazu kommt, dafs die bisherigen exacten Messungen über die Ringdurchmesser, und es sind diefs nur die Newton'schen und die von Provostaye und Desains, immer nur die Durchmesser senkrecht zur Einfallsebene gemessen haben, wo das Newton'sche Gesetz noch streng gilt. Um daher die Richtigkeit

meiner theoretischen Resultate experimentell zu prüfen, war es nothwendig, neue Beobachtungen anzustellen. Die Messungen wurden ausgeführt mittelst eines Mikroskops mit einem durch eine Mikrometerschraube verschiebbaren Fadenkreuz; die Verschiebung wurde abgelesen an einer in hundert Theile getheilten Trommel. Die Vergrößerung des Mikroskops war eine zwanzig- bis dreifsigfache, die Theilung der Trommel war äufserst genau. Das Mikroskop *a b* steckte in einer Hülse *c* (Fig. 5 Taf. IV) und konnte in derselben gehoben und gesenkt werden. Die Hülfe *c* bildete das Ende der horizontalen Axe eines Goniometers, so dafs durch Drehung um diese Axe dem Mikroskop eine beliebige Neigung gegen die Verticale gegeben werden konnte. Die verticale Stellung des Mikroskops wurde durch eine auf das Mikroskop aufgesetzte Wasserwaage bestimmt. Der Drehungswinkel von dieser Stellung aus konnte an dem getheilten Kreise *e e* mittelst eines Nonius bis auf $\frac{1}{12}^0$ genau abgelesen werden. Die Drehungsaxe *c d* des Mikroskops war nicht fest, sondern an einer horizontalen Axe *f f* befestigt, so zwar, dafs durch Drehung um die immer horizontal bleibende Axe *f f* der Axe *c d* eine gegen den Horizont beliebig geneigte Stellung gegeben werden konnte. Doch wurde diese Drehung nur dazu benutzt, um der Axe *c d* eine genau horizontale Lage zu geben. Um dem Mikroskop das Gleichgewicht zu halten, war auf der andern Seite der Axe *f f* ein Stab mit einer verschiebbaren Bleikugel angebracht. Die Axe *f f* war endlich an dem verticalen Stabe *h h* auf und ab verschiebbar, dessen schwerer Fufs fest auf dem Tische aufgeklebt war.

Das Mikroskop konnte in der Hülse *c* um seine eigne Axe gedreht werden, so dafs die Verschiebung des Fadenkreuzes in verschiedenen Ebenen stattfinden konnte. Benutzt wurde nur die Verschiebung in der Einfallsebene und senkrecht gegen diese Ebene.

Unter das geneigte Mikroskop wurde auf den horizontalen Tisch das Newton'sche Farbenglas gelegt, und zwar so, dafs die ebene Platte oben, die Linse unten lag; eine

möglichst nahe Berührung beider wurde ohne Pressen dadurch bewirkt, dafs die ebene Glasplatte sehr grofs genommen wurde und daher vermöge ihres Gewichts fest auf der Linse auflag. Die Messungen geschahen alle im homogenen gelben Lichte einer Natronflamme.

Bei Betrachtung der Ringe zeigte sich nun zuerst, dafs man das Mikroskop immer auf die untere Ebene der Platte (die Berührungsebene der Kugel) einstellen mufs, um die Ringe wahrnehmbar zu machen. Die benutzte Glasplatte hatte nämlich vielfache Ritzen und Schrammen, und inmitten derselben erscheinen die Ringe; beide liegen also in derselben Ebene. Diese Beobachtung gab mir zugleich das Mittel an die Hand, das Mikroskop schnell richtig einzustellen.

Den genauen Messungen stellt sich nun zunächst der Uebelstand entgegen, dafs bei einem einigermafsen schiefen Einfall (70°) nur ein bis zwei Ringe in der Einfallsebene deutlich waren, senkrecht dagegen allerdings vielmehr, aber die Excentricität findet nur in der Einfallsebene statt. Deshalb mufste ich auf einen sehr grofsen Einfallswinkel, bei dem die Excentricität am bedeutendsten, verzichten und mich mit einem Winkel von 50 bis 55° (in Luft) begnügen, wo das Correctionsglied einen kleinern Werth hat. — Da ferner die Axe *ff* nicht stark genug war, so bewegte sich bei der Drehung der Mikrometerschraube anfangs das Mikroskop immer ein wenig mit. Dieser Uebelstand wurde dadurch fast vollständig beseitigt, dafs der Fufs des Apparats auf dem Tische festgeklebt und aufserdem die Axe *cd* durch ein untergeschobenes Brett unterstützt wurde; aber es war trotzdem bei der Drehung der Schraube die gröfste Vorsicht nöthig.

Eine weitere Fehlerquelle entstand dadurch, dafs wegen der Breite der dunkeln Ringe immer eine gewisse Willkühr darin blieb, auf welchen Punkt der Ringe das Fadenkreuz einzustellen sey. Dasselbe genau auf die dunkelste Stelle eines Ringes zu richten, gab es kein sicheres Kriterium, sondern dieſs blieb immer einer subjectiven Schätzung überlassen. Am ungenauesten war immer die Einstellung auf

das Centrum des schwarzen Flecks in der Mitte wegen der Ausdehnung dieses Flecks. Die Entfernung des vierten dunkeln Ringes vom Mittelpunkt des schwarzen Flecks betrug etwa vier Umdrehungen der Mikrometerschraube, dabei zeigten sich zwischen verschiedenen Messungen Differenzen von fast $\frac{1}{2}$ Umdrehung; um diesen Fehler möglichst zu verringern, habe ich es vorgezogen, nicht wirklich die Radienvectoren der Ringe vom dunkeln Mittelpunkte aus zumessen, sondern die Abstände des zweiten, dritten usw. dunkeln Rings vom ersten dunkeln Ringe, und zwar in der Einfallsebene sowohl oberhalb des centralen schwarzen Flecks, als unterhalb. Hierbei war die Einstellung auf die dunkelste Stelle eines Ringes mit ungleich gröfserer Genauigkeit möglich, als die Einstellung auf die Mitte des centralen Flecks.

Die Fehler endlich, die daraus entstanden, dafs die Bewegung des Fadenkreuzes vielleicht nicht genau in der Einfallsebene stattfand (denn auch hier blieb die betreffende Stellung des Mikroskops blos einer subjectiven Schätzung überlassen), können nur einen verhältnifsmäfsig sehr geringen Einfluſs auf das Endresultat ausgeübt haben.

Aus den aufgeführten Gründen erhellt, dafs die Unsicherheit der einzelnen Messungen auch bei der gröfsten Sorgfalt noch eine sehr grofse seyn mufste, und dafs daher eine grofse Anzahl Messungen nöthig war, um einen einigermaafsen sichern Schlufs zu ziehen.

Ich gebe im Folgenden nicht die Beobachtungsreihen selbst, sondern nur den kleinsten, den gröfsten beobachteten Werth, den Mittelwerth aller Beobachtungen nebst der Anzahl der Beobachtungen und den wahrscheinlichen Fehler.

$II_0 - I_0$ bedeutet die Entfernung des zweiten dunkeln Rings, in der Einfallsebene gemessen, oberhalb des centralen Flecks, $IIu - Iu$ dieselbe Entfernung unterhalb des centralen Flecks. Der Einfallswinkel war bei allen Messungen 54° 50′ in Luft. Die Maafseinheit ist $\frac{1}{100}$ Umdrehung der Mikrometerschraube.

Tafel I.

	Reihe der kleinsten Werthe	Reihe der gröfsten Werthe	Reihe der Mittelwerthe	Wahrscheinlicher Fehler	Anzahl der Beobachtungen
$II_o - I_o$	52	73	62,5	2	12
$III_o - I_o$	105	132	118	2,9	12
$IV_o - I_o$	150	175	163	2,1	12
$V_o - I_o$	184	223	209	3,25	12
$VI_o - I_o$	221	262	247	3,4	12

Tafel II.

	Reihe der kleinsten Werthe	Reihe der gröfsten Werthe	Reihe des Mittelwerthe	Wahrscheinlicher Fehler	Anzahl der Beobachtungen
$II_u - I_u$	58	69	62	1,3	12
$III_u - I_u$	94	123	111	2,5	12
$IV_u - I_u$	140	171	159	2,6	12
$V_u - I_u$	180	216	201,5	3	12
$VI_u - I_u$	218	251	238	2,8	12

Sowohl in der Reihe der gröfsten und kleinsten, als in der Reihe der Mittelwerthe sind die entsprechenden Gröfsen der Tafel I gröfser, als die in der zweiten Tafel, und die Differenz übersteigt den wahrscheinlichen Fehler. Die Differenz wächst ferner mit der Ordnungszahl der Ringe.

Die obigen Beobachtungen wurden so ausgeführt, dafs das Fadenkreuz des Mikroskops von dem ersten dunkeln Ringe bis zum sechsten verschoben, bei allen zwischenliegenden Ringen aber angehalten und abgelesen wurde. Da wegen des Anhaltens beim zweiten, dritten usw. Ring einige Ungenauigkeiten der Messung entstanden seyn konnten, so maafs ich die Entfernung des ersten Ringes vom sechsten auch direct, ohne bei den zwischenliegenden anzuhalten. Das Resultat war Folgendes:

	Kleinster Werth	Gröfster Werth	Mittelwerth	Wahrscheinlicher Fehler	Anzahl der Beobachtungen
$VI_o - I_o$	233	255	245	2	21
$VI_u - I_u$	224	235	230	1	18

Die zuletzt gemessenen Werthe mafs ich noch für einen andern Fall, bei einer biconvexen Linse von 3 Zoll Brennweite, die jedoch aus demselben Glase bestand, wie die vorige, so dafs sich die Radien beider Linsen wie 2:1 verhalten. Hier fand ich:

	Kleinster Werth	Gröfster Werth	Mittelwerth	Wahrscheinlicher Fehler	Anzahl der Beobachtungen
$VI_6 - I_6$	158	177	168	1	20
$VI_7 - I_7$	153,5	165	158,6	0,6	21

Nach der Theorie sollten die Differenzen in den beiden letzten Beobachtungsreihen genau gleich seyn, da dieselben unabhängig sind vom Radius, was nicht genau der Fall.

Alle angeführten Messungen ergeben übereinstimmend das Resultat, dafs die Entfernungen der Ringe oberhalb des schwarzen centralen Flecks etwas gröfser, als unterhalb; dasselbe gilt mithin auch von den Radienvectoren, die vom Centrum des schwarzen Flecks nach den einzelnen Ringen gezogen werden.

Und somit glaube ich, dafs durch meine Messungen eine Excentricität der Ringe in der Einfallsebene auch experimentell wenigstens wahrscheinlich gemacht ist. Dafs man eine gröfsere Genauigkeit in den einzelnen Messungen wird erreichen können, glaube ich kaum. Ein strenger experimenteller Nachweis könnte höchstens nur durch eine noch gröfsere Anzahl von Beobachtungen zu führen seyn. Diese selbst anzustellen, bin ich dadurch gehindert, dafs mir in meiner jetzigen Stellung nicht die nöthigen Apparate zur Disposition stehen. Deshalb habe ich mich darauf beschränken müssen, die obigen bereits vor mehr als einem Jahre in Königsberg angestellten Messungen hier mitzutheilen.

Berlin, den 14. Mai 1867.

II. *Ueber das Tetra-Mercur-Ammoniumoxyd und seine Verbindungen;*

von Dr. W. Weyl in Ottweiler.

Im Anschluſs an die vor einigen Jahren von mir über Ammoniummetalle gemachten Mittheilungen, verfolgt die nachstehende Arbeit das specielle Studium solcher Ammoniumverbindungen, in denen der Wasserstoff durch Quecksilber vertreten ist, unter welchen wieder diejenigen, in deren Molecül sämmtliche Wasserstoffatome durch Quecksilber ersetzt sind, vorzüglich zum Gegenstand der experimentellen Untersuchung gemacht sind.

Versucht man über die Quecksilberbasen, welche das Metall in der Form enthalten, wie wir es in seinen Oxydsalzen kennen, einen Ueberblick zu gewinnen, so ordnen sich die bis jetzt bekannten Verbindungen, je nachdem ein, zwei, drei oder vier Atome Wasserstoff durch Quecksilber in ihnen ersetzt sind, in entsprechend verschiedene Klassen ein, deren Glieder wir als Mono-, Bi-, Tri-, und Tetra-Mercurammonium-Verbindungen bezeichnen können.

Zur ersten Klasse, also zu denen, von welchen wir annehmen dürfen, daſs in ihrem Ammonium ein Atom Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sey, gehört das von Kane[1]) untersuchte Chlormonomercurammonium

$$N \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Hg \end{matrix} \right. Cl$$

$$N \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ \end{matrix} \right. Cl$$

oder wie Kane es nannte »Chlorquecksilber, Amidqueck-

1) Kane betrachtete das von ihm *Amidogen* genannte NH_2 als eine dem Sauerstoff ähnlich sich verhaltende Moleculargruppe, die mit Quecksilber verbunden wie das Quecksilberoxyd befähigt sey mit Quecksilberchlorid zu einem Oxychlorid zusammenzutreten ($Hg\,NH_2$, $Hg\,Cl$), einem Körper, den Kane in dem noch zu besprechenden »unschmelzbaren Präcipitat« vor sich zu haben glaubte.

silber mit Salmiak« mit folgender von ihm gegebenen Formel ($HgNH_2$, $HgCl$, NH_4Cl [1])

Der Körper entsteht nach E. Mitscherlich (J. für pr. Chem. 19, S. 453) durch Eintröpfeln einer Sublimatlösung in eine siedende Salmiaklösung, die freies Ammoniak enthält.

Von H. Rose (Pogg. Ann. Bd. 20, Seite 158) ist ein Körper dargestellt, das einfach Jodquecksilberammoniak, der als das Jodid des Monomercurammoniums aufgefafst werden kann $\begin{matrix} N\{H_2J \\ Hg \\ N\{H_2J \end{matrix}$ (Pogg. Ann. Bd. 20, Seite 161) und Rammelsberg (Pogg. Ann. Bd. 48, Seite 170) lehrte eine Verbindung dieses mit Quecksilberjodid kennen: $\begin{matrix} N\{H_2J \\ HgHgJ_2. \\ N\{H_2J \end{matrix}$

Beide sind krystallisirt, enthalten aber im Unterschiede zu den Chlorverbindungen das Ammoniak sehr lose gebunden und scheiden beim Uebergiefsen mit Wasser Quecksilberjodid ab.

Die Existenz analoger Bromverbindungen hatte Rose schon wahrscheinlich gemacht, und von Mitscherlich ist ein Körper beschrieben (Journ. f. pr. Chem. 19, S. 455) und analysirt, der mit aller Wahrscheinlichkeit als Brommonomercurammonium $\begin{matrix} N\{H_2Br \\ Hg \\ N\{H_2Br \end{matrix}$ aufzufassen ist. Die Verbindung läfst sich sublimiren.

Das schwefelsaure Salz des Monomercurammoniumoxyds $\begin{matrix} N\{H_2 \\ HgSO_4 \\ N\{H_2 \end{matrix}$ ist im Jahre 1846 schon von Millon (*Ann. de chim.*) durch Eintragen von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in concentrirte Ammoniaklösung erhalten. Wird bei

1) Da die zweiatomige Natur des Quecksilbers durch die Dampfdichte seiner Verbindungen sowohl, wie auch durch seine Verbindungen mit Chlor und den Alkoholradicalen (Hg, C_2H_5, Cl und Hg, CH_3, CO) aufser Zweifel gesetzt ist, so wird in der Folge bei Anführung rationeller Formeln Hg stets mit dem Werthe 200 eingeführt seyn.

diesem Proceſs Erwärmung vermieden, so resultirt eine klare Lösung, die über Schwefelsäure concentrirt Krystalle obiger Verbindung abscheidet. Auch die basischen Salze derselben, welche ein und selbst drei Atome Quecksilberoxyd mehr enthalten, sind von Millon dargestellt. Dieser Körper $(N_2H_4Hg)SO_4$ ist neuerdings von Schmieder wieder beschrieben worden, und zwar ist er von ihm erhalten durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak. Die resultirende Verbindung wird von ihm jedoch mit Verdoppelung der unmittelbar durch die Analyse erhaltenen Zahlen als Doppelsalz von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd angesehen; eine Auffassung, die nur dann hinlänglich begründet wäre, wenn es Schmieder gelungen wäre, die von ihm supponirten Constituenten, dem Gesetz des Isomorphismus zufolge, in wechselnden Verhältnissen in den verschiedenen Krystallisationen nachzuweisen. Salpetersaures Monomercurammoniumoxyd ist bis jetzt noch nicht bekannt, doch hat G. Mitscherlich ein Salz beschrieben, das seiner Zusammensetzung nach sehr wohl als ein solches basisches salpetersaures Salz $N\left\{\begin{matrix}H_2\\Hg(NO_3)_2\end{matrix}\right., HgO$ $N\left\{H_2\right.$ aufgefaſst werden kann. Auch Pagenstecher (Wittstocks Repert. S. 27) erhielt durch Eintragen von Quecksilberoxyd in salpetersaures Ammoniumoxyd einen Körper, der nach der Analyse und Bildungsweise zu urtheilen mit dem Mitscherlich'schen Salz identisch seyn könnte.

Von solchen Verbindungen, die man als Abkömmlinge des Bimercurammoniums auffassen kann, in deren Ammonium also zwei Atome Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sind, ist nur eine sicher bekannt, das Chlorbimercurammonium $N\left\{\begin{matrix}H_2\\Hg\end{matrix}\right.Cl$, der weiſse unschmelzbare Praecipitat. Er ist von Kane erhalten (Pogg. Ann. Bd. 42) durch Fällung einer wäſsrigen Sublimatlösung mit wenig überschüssigem Ammoniak. Millon zeigte später, daſs, wenn bei diesem

Procefs Quecksilberchlorid im Ueberschufs bleibt, eine Verbindung niederfällt, die wahrscheinlich als ein Doppelsalz im Sinne folgender Formel aufzufassen ist: $N\left\{\begin{matrix}H_2\\Hg\end{matrix}\right. Cl, HgCl_2$. Das Brombimercurammonium scheint Löwig erhalten zu haben durch Fällen vom Bromquecksilber mit wäfsrigem Ammoniak.

Zwar ist der Körper nicht analysirt, doch erhielt Mitscherlich (Journ. f. pr. Chem. Bd. 19, S. 455) beim Erhitzen Zersetzungsproducte aus ihm, die analog sind den aus den entsprechenden Chlorverbindungen gewonnenen.

Mercurammonium-Verbindungen, von denen mit Sicherheit anzunehmen wäre, dafs drei Atome Wasserstoff durch Quecksilber in ihnen ersetzt sind, kennen wir bis jetzt keine; doch scheint Hofmann geneigt (Handwörterb. II, Seite 751) das von G. Mitscherlich (Pogg. Ann. Bd. 9, Seite 399) und Kane (*Ann. de Chim. et Phys., t. 72, p.* 242) erhaltene Product, welches durch Fällen einer schwachsauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit nicht überschüssigem Ammoniak entsteht, für ein derartiges Trimercurammoniumsalz $N_2\left\{\begin{matrix}H\\Hg_3\\H\end{matrix}\right. (NO_3)_2, 2H_2O$ anzusehen.

Als Tetramercurammonium-Verbindungen endlich sind mit grofser Wahrscheinlichkeit zwei von E. Mitscherlich beschriebene Körper aufzufassen. Der Eine $(NHg_2Cl)_2 HgCl_2$ ist von ihm erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Chlorbimercurammonium bis zu beginnender Sublimation von Quecksilberchlorür (Journ. f. pr. Ch. Bd. 19, S. 453). Es ist ein rother, krystallinischer, äufserst beständiger Körper. Die zweite, analog zusammengesetzte, Bromverbindung, $(NHg_2Br)_2, HgBr_2$ (Journ. f. pr. Ch. Bd. 19, S. 455), ist in gleicher Weise aus dem Loewig'schen Brombimercurammonium (?) gewonnen.

Nach den von mir über diesen Gegenstand angestellten Versuchen erhält man auch durch behutsames Erhitzen von Chlormonomercurammonium im Metallbade einen der Mit-

scherlich'schen Chlorverbindung im Aeufseren und in seinem Verhalten gegen Reagentien durchaus ähnlichen Körper, der keinen Wasserstoff mehr enthält, doch wollte es mir nie gelingen, weder diesen noch auch die Mitscherlich'sche Verbindung vollkommen quecksilberchlorürfrei zu erhalten; stets konnte man, wenn die Erhitzung auch noch so vorsichtig geleitet war, unter dem Mikroskop zwischen den rothen Krystallen, die farblosen des Quecksilberchlorürs erkennen.

Im Anschlufs hieran ist noch eine Reihe von Verbindungen zu besprechen, über deren rationelle Constitution bis jetzt sich nur Vermuthungen aufstellen lassen, von denen es sogar zweifelhaft ist, ob sie überhaupt dem Ammoniumtypus unterzuordnen sind. Es ist die Reihe der von der Millon'schen Quecksilberbasis derivirenden Salze. Millon erhielt nämlich durch Behandeln von amorphem Quecksilberoxyd mit concentrirtem wäfsrigem Ammoniak einen gelben, in Wasser unlöslichen, mit ziemlich stark basischen Eigenschaften begabten Körper, dessen Zusammensetzung der Entdecker als Anhänger der Amidtheorie durch die Formel ($3HgO$, $HgNH_2$, $3HO$) wiedergiebt. (Millon, *Ann. de chim. et phys. Sér. III t. XVIII, p.* 397.) Ueber Schwefelsäure getrocknet verliert er zwei Aequivalente Wasser und das dritte Aequivalent beim Erhitzen auf 130°. Zwar gelang es Millon nicht, direct aus der Basis die entsprechenden Salze zu erhalten, doch erhält man auf indirectem Wege Verbindungen, die als solche von obiger Basis derivirende Salze aufgefafst werden können.

Das von Kane und Ullgren (Pogg. Ann. Bd. 42, S. 385) untersuchte Quecksilber-Amid-Oxydchlorid ($2HgO$, $HgCl$, $HgNH_2$) wäre die Chlorverbindung der Millon'schen Basis. Sie ist von Kane dargestellt durch Kochen des Chlorbimercurammoniums mit Kalilösung, als ein gelber amorpher in Wasser unlöslicher Körper. Ullgren erhielt die gleiche Verbindung durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Quecksilber-Oxychlorid ($3HgO$, $HgCl$) bei 150°. Durch anhaltendes Kochen dieser Verbindung mit Wasser entstehen

nach Schmieder (J. f. pract. Chem. Bd. 75, S. 129) noch zwei Producte, die je ein und zwei Aequivalente Quecksilberoxyd mehr enthalten; doch möchte es schwer seyn hier zu entscheiden, ob es individualisirte Verbindungen sind, oder Gemenge der durch Wasser resultirenden Zersetzungsproducte, zumal bei fortgesetztem Kochen mit Wasser die Zersetzung dieser Körper unter Austritt von Ammoniak stets weiter vorschreitet.

Aufserdem sind noch von Millon zwei weitere Verbindungen des Chlorides seiner Basis mit »einem« und mit »vier« Aequivalenten Quecksilberchlorid beschrieben.

Das von Rammelsberg dargestellte «Quecksilberoxyjodid-Amidquecksilber« ($2HgO$, HgJ, $HgNH_2$) kann als das Jodid der Millon'schen Basis aufgefafst werden. (Pogg. Ann. Bd. 48, S. 170.)

Eine Verbindung, die man für das schwefelsaure Salz dieser Basis ansehen kann, ist von Kane durch Kochen von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit wäfsrigem Ammoniak dargestellt (*Ann. de chim. et phys. t. 72, p. 228*) (Ammoniak-Turbith). Auch aus diesem Körper sind von Schmieder (a. a. O.) durch Kochen mit Wasser zwei an Quecksilberoxyd reichere Verbindungen erhalten worden.

Nach Angaben von Soubeiran entsteht durch Fällen einer heifsen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit wenig überschüssigem Ammoniak ein weifses, körniges Pulver, das, seiner Zusammensetzung nach, als salpetersaures Salz der fraglichen Basis erscheint. Noch ist von Kane durch Kochen von Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Ammoniumoxyd eine hier sich einreihende Verbindung erhalten, für die er die Formel $(2HgO, HgONO_5, HgNH_2) + 2(NH_4O, NO_5)$ giebt.

Von Millon sind dann noch beschrieben das kohlensaure und oxalsaure Salz, von Rammelsberg (Pogg. Ann. Bd. 55, S. 82), das bromsaure, und von Hirzel (Liebig's Ann. Bd. 84, S. 258) das chromsaure, essigsaure und phosphorsaure Salz. Alle sind in ähnlicher Weise durch Be-

handeln der verschiedenen Quecksilbersalze mit wässrigem Ammoniak dargestellt.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen sind, seitdem man die Ammoniumtheorie auf sie anzuwenden versuchte, zwei verschiedene Anschauungen zur Geltung gebracht worden. Sie wurden betrachtet einmal als basische Verbindungen eines Binercurammoniums, und dann als Bihydrate von Tetramercurammoniumsalzen. Beide Auffassungen finden in folgenden Formeln ihren Ausdruck:

I.

Millon's Basis $\left(N\begin{Bmatrix}H\\H\\Hg\end{Bmatrix}_2\right)\Theta, (HgO)_2$ oder

II.

$$\left(N\begin{Bmatrix}Hg\\Hg\end{Bmatrix}_2\right)\Theta, (H_2O)_2$$

I.

Chlorid der Basis $\left(N\begin{Bmatrix}H\\H\\Hg\end{Bmatrix} Cl, HgO\right)$ oder

II.

$$\left(N\begin{Bmatrix}Hg\\Hg\end{Bmatrix} Cl, H_2O\right),$$

Kane's Vorstellung von der Constitution dieser Körper in atomistischen Formeln wiedergegeben, würde zu folgenden Ausdrücken führen:

für die Basis $NH_2\{Hg\{\Theta Hg\{\Theta Hg\{\Theta NH_2$ — für das Monohydrat $NH^2\{Hg\{\Theta Hg\{\Theta H\{\Theta$

wasserfrei

für das Clorid der Basis hätte man $NH_2\{Hg\{\Theta Cl$.

Es wären hiernach in zwei Atomen des zweiwerthigen Quecksilbers zwei Verwandtschaftseinheiten durch Sauerstoff

gesättigt, von den beiden anderen, die eine durch Amid NH_2, die zweite in dem Chlorid der Basis durch Chlor, in dem Monohydrat durch Hydroxyd OH und in den Salzen durch die jedesmal entsprechenden Säureradicale SO_4, NO_3 usw.

Sieht man nun zu, in wie weit die Auffassungen in dem Verhalten der fraglichen Körper begründet sind, so haben zunächst die unter I. gegebenen Formeln den Vorzug, dafs diese Verbindungen mit den früher erörterten unter gleichen Gesichtspunkt gebracht sind; es ist zugleich auch erklärt, warum ihnen, nach übereinstimmenden Angaben, in keiner Weise mehr Wasser zu entziehen ist, insofern von den in ihnen enthaltenen Wasserstoffatomen angenommen ist, dafs sie im Ammonium gebunden seyen, und dann auch hat die Annahme überbasischer Verbindungen gerade bei Quecksilbersalzen viele Analogien zur Seite. Diese Formeln lassen dagegen unerklärt, dafs, wie Ullgren dieſs schon beobachtet (Pogg. Ann. Bd. 42, S. 385 und 395), das Chlorid sowohl, wie auch das schwefelsaure Salz, mit Salpetersäure erwärmt, die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs entwickelt. Ebenso verhält sich auch die Basis selbst. Da nun weder Quecksilberoxyd, noch auch Chlorbimercurammonium mit Salpetersäure salpetrige Dämpfe entwickelt, so läfst sich nicht absehen, wie sie bei der in den Formeln I. vorausgesetzten Verbindungsweise zu einer solchen Wirkung befähigt werden sollten.

Auch die unter II. gegebenen Formeln, nach denen sämmtliches Quecksilber im Ammonium enthalten ist, und der Wasserstoff mit Sauerstoff verbunden als Hydratwasser fungirt, stehen im Widerspruch mit der schon erwähnten Thatsache, dafs das hier supponirte Wasser weder der Basis, noch einem ihrer Salze sich entziehen läfst. Auch mir war es nicht möglich, ohngeachtet vielfach abgeänderter Versuche, solches zu erreichen, weder in trockner Luft, noch im Ammoniakstrome, noch auch im luftleeren Raume, selbst nicht, wenn die Substanz in demselben bis zur Zersetzungstemperatur 135° erhitzt wurde. Dazu kommt, dafs die auf anderem Wege dargestellten Tetramercurammonium-Verbindungen

durchaus sich nicht auszeichnen durch eine besonders ausgesprochene Verwandtschaft zum Wasser; auch vermögen dieselben nicht auf die Salpetersäure reducirend zu wirken.

Es ist daher nicht wohl zulässig, in der Millon'schen Basis und ihren Salzen Tetramercurammonium-Verbindungen anzunehmen. Uebrigens wäre es sehr wohl möglich, dafs, wenn dieselben überhaupt dem Ammoniumtypus angehören, in ihnen nicht metallisches Quecksilber enthalten ist, sondern mit Sauerstoff gepaartes Quecksilber, welches an Stelle des Wasserstoffs im Ammonium fungirt, dafs man es sonach hier mit Körpern zu thun hätte, die ihre Analogie finden in den von Kolbe als Oxyplatammonium-Verbindungen interpretirten Plataminen Gerhardt's. Von diesem Gesichtspunkt aus würde die rationelle Constitution derselben in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:

Millon's Basis.

$$\left(N\begin{cases}H\\H\\Hg\\Hg\end{cases}O\right)_2O$$

Das Chlorid der Basis.

$$\left(N\begin{cases}H\\H\\Hg\\Hg\end{cases}O\right)Cl$$

Es wäre sonach sämmtlicher Wasserstoff sowohl, wie auch sämmtliches Quecksilber im Ammoniummolecül gebunden. Die Thatsachen, dafs diesen Verbindungen kein Wasserstoff sich entziehen läfst, dafs ferner nur der dritte Theil des Sauerstoffs des Austausches gegen Chlor, Jod usw. fähig ist, fänden bei einer derartigen Constitution eine ungezwungene Erklärung, auch für die reducirende Wirkung auf Salpetersäure würden Gründe sich geltend machen lassen. Alle diese Momente erklären sich endlich ebenso leicht aus den oben mitgetheilten weit einfacheren Formeln, zu denen Kane's Amidtheorie führt.

Es erübrigt noch die Besprechung des von Plantamour entdeckten Stickstoffquecksilbers, einer Verbindung, die vom Ammoniak durch Vertretung sämmtlichen Wasserstoffs durch Quecksilber sich ableitet. Der Körper ist von Plantamour erhalten (*Ann. de chim. et phys. t.* 40. *p.* 115) durch Sättigen des amorphen Quecksilberoxydes mit Ammoniak in der

Kälte unter schliefslicher Steigerung der Temperatur bis auf 150°, bei stetem Ueberleiten von Ammoniak, bis endlich keine Wasserbildung mehr beobachtet wurde. Das Oxyd geht dadurch in einen amorphen, dunkelbraunen Körper über, der durch Reiben, Erhitzen und Stofs heftig explodirt. In Salpetersäure ist er löslich, ebenso in Salzsäure, jedoch unter Zurücklassung einer geringen Menge von Quecksilberchlorür. Plantamour zeigte ferner durch Mengen und Erhitzen der Verbindung mit Kupferoxyd, dafs dieselbe wasserstofffrei ist. Eine Analyse des Körpers ist von Plantamour nicht ausgeführt; auch erklärt er es für »unmöglich«, denselben für die Analyse hinlänglich rein zu erhalten. In jedem Falle indicirt die Abscheidung von Quecksilberchlorür durch Salzsäure mit grofser Wahrscheinlichkeit die Anwesenheit von Sauerstoff, respective Quecksilberoxydul. Läfst man, wie Plantamour diefs that, Ammoniakgas zunächst in der Kälte längere Zeit auf amorphes Quecksilberoxyd einwirken und steigert dann die Temperatur des Oxydes jedoch nur bis 100°, so tritt hier schon reichliche Wasserbildung ein und resultirt schliefslich, wie Hirzel (Lieb. Ann. Bd. 84, S. 258) diefs beobachtete, ein Product, welches dem Plantamour's im Aeufsern sehr ähnlich sieht, wie dieses explosiv ist, und in Chlorwasserstoffsäure klar sich löst. Doch ist dieser Körper seiner Zusammensetzung nach kein Stickstoffquecksilber. Er enthält nach meinen Versuchen noch beträchtliche Mengen von Sauerstoff, die ihm zwar durch das bei 100° überströmende Ammoniak nicht mehr entzogen werden, wohl aber bei einer Erhöhung der Temperatur auf 125°. Es läfst sich dann beobachten, wie von neuem wieder in den kälteren Theilen der Kugelröhre Wassertropfen sich absetzen, die schliefslich, von dem weiter überströmenden Ammoniak aufgenommen, wieder verschwinden. Das bei dieser Temperatur resultirende Product ist ebenfalls explosiv, löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür, enthält aufserdem noch Spuren von metallischem Quecksilber und ist wahrscheinlich identisch mit Plantamour's Präparat,

Aus vorstehender Sichtung des Materials, wie es die Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydsalze zu Tage gefördert, müssen wir entnehmen, dafs gerade die zur Aufstellung einer Theorie dieser Verbindungen so wichtigen Reactionsproducte des Ammoniaks mit Quecksilberoxyd, ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen, einem eingehenderen Studium bisher sich entzogen, so dafs selbst über ihre empirische Zusammensetzung zum Theil noch Zweifel obwalten. Es schien mir daher geboten, von Neuem wieder die zwischen Quecksilberoxyd und Ammoniak eintretende Reaction, und zwar unter möglichst einfachen Bedingungen, der Untersuchung zu unterziehen. Die folgenden Versuche wurden in der Voraussetzung angestellt, dafs es gelingen möchte, durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Quecksilberoxyd in der Kälte, eine Verbindung beider nach aequivalenten Verhältnissen zu erzielen, also einen Körper zu erhalten, der vielleicht das Oxyd eines Mercurammoniums wäre.

Ich liefs zu dem Zweck sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas auf das in einer Glasröhre enthaltene Quecksilberoxyd während mehrer Stunden einwirken. Als Ammoniakquelle diente eine mit dem Gase vollständig gesättigte möglichst concentrirte Chlorcalciumlösung. Eine solche Lösung liefert bei schwachem Erwärmen schon einen sehr gleichmäfsigen lange anhaltenden Strom von Gas, welches selbst weniger Feuchtigkeit enthält als das aus einem Gemisch von Kalk und Salmiak entwickelte. Das Gas durchströmte dann, bevor es zum Quecksilberoxyd gelangte, ein acht Fufs langes mit frisch gebranntem Marmor und geschmolzenem Kalihydrat gefülltes Röhrensystem. Diesem Trocken-Apparat war eine das Oxyd enthaltende Röhre angefügt, in deren anderes Ende ein Kork mit einer engeren rechtwinklig gebogenen Glasröhre eingesetzt war, die ihrerseits unter Quecksilber mündete. Das Oxyd absorbirte von dem überströmenden Ammoniak unter eintretender Erwärmung bedeutende Mengen; doch erfolgt nach wiederholtem Wägen stets noch Ammoniak-Aufnahme und konnte eine vollständige

Sättigung nicht erreicht werden. Das gelbe Pulver hatte durch die stattgefundene Reaction sich zusammengeballt und die weitere Einwirkung des Gases erschwert. Das erhaltene Product war von wenig hellerer Farbe als das angewandte Oxyd. 24,4975 Grm. Quecksilberoxyd hatten 0,8395 Grm. Ammoniak aufgenommen. Diese Mengen entsprechen einem Aequivalentsverhältnifs von 4,5 zu 1. Doch war aus dem schon angeführten Grunde die Absorption des Ammoniaks noch eine unvollständige; um darüber zu entscheiden wurde die Röhre entleert, die zusammengeballte Substanz zerrieben und in der beschriebenen Weise erneuerter Einwirkung des Ammoniakstromes ausgesetzt. Es wurde allerdings jetzt wieder die Aufnahme von Ammoniak beobachtet, doch zeigte die Absorptionsröhre sehr bald ein constantes Gewicht, so dafs angenommen werden konnte, dafs die Sättigung vollständig sey. Von der erhaltenen Substanz wurden 1,375 Grm. in Salzsäure gelöst und der Analyse unterworfen. Das Quecksilber wurde aus der verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelquecksilber gewogen. Aus dem Filtrat wurde dann der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt, die Flüssigkeit eingedampft, von dem noch ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, und aus dieser durch Eindampfen noch weiter concentrirten Flüssigkeit der Stickstoff unter den erforderlichen Vorsichtsmafsregeln als Platinsalmiak gefällt und dieser gewogen.

Es wurden erhalten Schwefelquecksilber 1,422 Grm. und Platinsalmiak 0,683 Grm. Ersteres auf Quecksilberoxyd und der Platinsalmiak auf Ammoniak berechnet, führen zu folgender procentischer Zusammensetzung des erhaltenen Körpers.

Quecksilberoxyd	96,29	100,06.
Ammoniak	3,77	

Es folgt daraus, dafs nicht wie erwartet war Ammoniak und Quecksilberoxyd in gleichen Aequivalenten zusammengetreten sind. Es hatten hier vier Aequivalente Quecksilberoxyd genau ein Aequivalent Ammoniak absorbirt, denn

es berechnen sich, wenn man eine solche Zusammensetzung des Körpers voraussetzt, folgende procentische Werthe für:

Quecksilberoxyd 96,21
und für Ammoniak 3,79 } 100,0.

Der Quecksilbergehalt kann leicht zu hoch gefunden werden, insofern das stets mit dem Schwefelquecksilber niederfallende Quecksilbersalz der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs sich entzieht, und nur schwierig durch wiederholtes Durchleiten von Schwefelwasserstoff und gleichzeitiges Erwärmen in Schwefelquecksilber überzuführen ist.

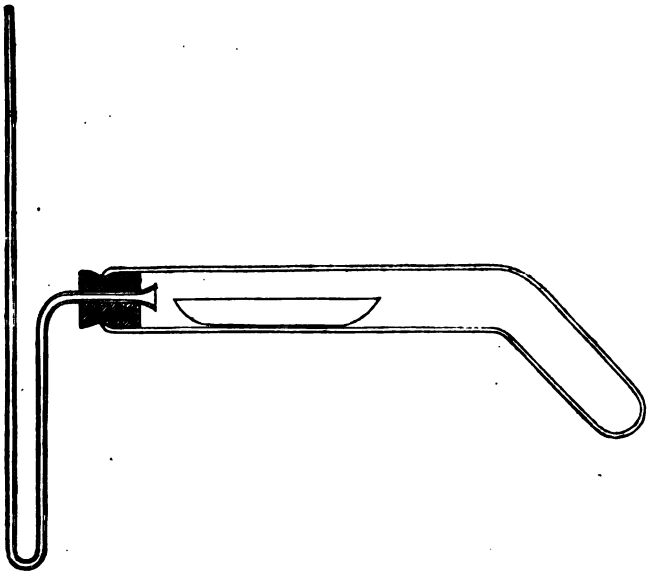
In sehr kurzer Zeit kann eine vollständige Sättigung des Quecksilberoxydes mit Ammoniakgas dadurch erzielt werden, dafs man dasselbe unter erhöhtem Druck auf das Oxyd einwirken läfst. Hierzu diente der bei der Darstellung des Kalium-Ammoniums beschriebene Apparat. Wie dort das Kalium, so war hier das Quecksilberoxyd der Wirkung des aus dem Chlorsilber sich entwickelnden Ammoniaks ausgesetzt. Das nach dem Oeffnen der Röhre erhaltene Product erwies sich seinem Aussehen und seiner Zusammensetzung nach als identisch mit der unter gewöhnlichem Atmosphärendruck resultirenden Verbindung. Zwar hatte das Oxyd bedeutend mehr Ammoniak aufgenommen als bei dem zuerst beschriebenen Versuch; doch entwich dieser Ueberschufs nach Aufhebung des Drucks sehr rasch. Von der so gewonnenen Verbindung dienten 2,736 Gramm zur Analyse. Es wurden dabei erhalten: Schwefelquecksilber 2,812 Gramm und Platinsalmiak 1,366 Gramm. Hiernach sind:

	Gefunden.		Berechnet.
Quecksilberoxyd	95,66 Proc.	99,45	96,21
Ammoniak	3,79 Proc.		3,77

Es ist sonach unter den so abgeänderten Bedingungen ebenfalls nur ein Aequivalent Ammoniak mit vier Aequivalenten Quecksilberoxyd zusammengetreten.

Ich suchte die Zusammensetzung der Verbindung auf synthetischem Wege in folgender Weise zu ermitteln. Eine etwa acht Zoll lange Glasröhre, von der Beschaffenheit wie sie zu Elementaranalysen dient, wurde nach beistehender

Form gebogen. Der kürzere nach abwärts gerichtete Schenkel enthielt das mit Ammoniak gesättigte Chlorsilber, der län-



gere horizontale, in einem Platinschiffchen, das gewogene Quecksilberoxyd. Die Oeffnung der Röhre war durch ein Manometer geschlossen, welches einen Druck von drei Atmosphären zu messen erlaubte. Es war so durch Erhitzen des nach abwärts gebogenen Schenkels möglich, den in der Röhre herrschenden Gasdruck constant zu erhalten. Nach dreistündiger Einwirkung des Ammoniak's unter 2,5 Atmosphären hatten 1,0035 Grm. Quecksilberoxyd, 0,0395 Grm. Ammoniak absorbirt, woraus für die entstandene Verbindung folgende procentische Zusammensetzung sich ergiebt.

Quecksilberoxyd	96,203	: 108 =	0,8907	— 4
Ammoniak	3, 79	: 17 =	0,223	— 1

Es bestätigt diefs Resultat sonach die durch die vorangehenden Versuche ermittelte Zusammensetzung des fraglichen Körpers. Wie unter den bisher erörterten Bedingungen nimmt das Quecksilberoxyd dieselbe Menge Ammoniak auch auf bei Behandlung mit einer alkoholischen Ammoniak-

lösung. Es ist hierzu eine mehrstündige Einwirkung in der Kälte unter öfter wiederholtem Umschütteln erforderlich. Zur Befreiung der entstandenen Verbindung von dem beigemengten Alkohol ist dieselbe in einem Ammoniakstrome bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Das resultirende Product erweist sich seinem Verhalten und seiner Zusammensetzung nach, als vollkommen identisch mit dem auf trocknem Wege dargestellten.

Bezüglich der Eigenschaften der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Substanz sind folgende Beobachtungen gemacht. Der Körper besitzt, wenn während seiner Darstellung das Licht vollständig abgeschlossen war, die rein gelbe Farbe des angewandten Quecksilberoxydes, im entgegengesetzten Falle ist die Farbe heller und bleibt dann beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure eine geringe Menge Quecksilberchlorür. Ist der Körper längere Zeit dem Licht ausgesetzt, so scheidet sich selbst metallisches Quecksilber ab; an der Luft zieht er begierig Kohlensäure an, verliert aber auch Ammoniak, ebenso über Schwefelsäure unter rasch eintretender Bräunung; auf einem Blech über der Lampe rasch erhitzt, bräunt sich der Körper ebenfalls und explodirt dann mit grofser Heftigkeit; doch gelingt es bei sehr vorsichtig geleitetem Erhitzen im Luftbade, selbst gröfsere Mengen, d. h. 1 bis 2 Grm., ohne eintretende Explosion zu zersetzen. Mit Wasser übergossen, tritt er an dieses Ammoniak ab und geht dabei in einen weifsen unlöslichen Körper über, der die Fähigkeit beim Erhitzen zu explodiren verloren hat. In erwärmter Salzsäure, ebenso in Salpetersäure, löst die ursprüngliche Substanz sich leicht auf; in Lösung befinden sich alsdann die respectiven Quecksilber- und Ammoniak-Salze. An verdünnte Schwefelsäure giebt dieselbe ebenfalls Ammoniak ab und geht dabei wie unter Wasser in ein weifses unlösliches Pulver über.

Diese Thatsachen lehren, dafs die vorliegende Verbindung den gewöhnlichen Reagentien gegenüber keine Beständigkeit besitzt, und dafs defswegen aus ihrem Verhalten kein Schlufs auf ihre Constitution zu gewinnen ist. Wenn sie

überhaupt eine Ammoniumbasis ist, so kann, der empirischen Zusammensetzung zu Folge, ihre Constitution eine sehr verschiedenartige seyn. Als einfachster unter den möglichen Fällen ist der ins Auge zu fassen, dafs sämmtliches Quecksilber in der Verbindung an Stickstoff, sämmtlicher Wasserstoff an Sauerstoff gebunden ist, wonach denn in ihr das Trihydrat des Tetramercurammoniumoxydes vorläge. Der Ausdruck einer solchen Constitution wäre folgende Formel: $\left(N\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right\}_2\right)O, 3H_2O$. Die empirische Aequivalentformel ist: $N Hg_4 O_4 H_3$. Wenn es gelang, das hier supponirte Wasser der Verbindung zu entziehen, so war dadurch die Richtigkeit ihrer Characteristik als Trihydrat des Tetra-Mercur-Ammoniumoxydes in hohem Grade wahrscheinlich gemacht. Die Versuche jedoch, eine solche Entwässerung über Schwefelsäure oder durch Erhitzen zu erzielen, mufsten bald aufgegeben werden, da stets mit dem Wasser auch Ammoniak entwich. Erst bei Anwendung eines Ammoniakstromes unter gleichzeitig erhöhter Temperatur gelang es der Substanz sämmtlichen Wasserstoff als Wasser zu entziehen, ohne dafs eine Zersetzung der Ammoniumgruppe eingetreten wäre. Zu diesem Zweck wurden in einer Liebig'schen Trockenröhre 11,538 Grm. der Substanz während mehrerer Stunden bei 80° einem Strome von sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas ausgesetzt. Die Operation wurde unterbrochen erst nachdem auf wiederholtes Wägen die Trockenröhre ein constantes Gewicht zeigte. Die ursprünglich gelbe Farbe der Substanz war in eine hellbraune übergegangen und betrug der beobachtete Gewichtsverlust 0,450 Grm. 0,462 Grm. fordert die Rechnung, wenn zwei Aequivalente Wasser ausgetreten sind. Bei einem zweiten in gleicher Weise angestellten Versuch betrug der Gewichtsverlust von 6,929 Grm. Substanz, 0,265 Grm.; die Rechnung verlangt für den Austritt von zwei Aequivalenten Wasser 0,2522 Grm. Hier wurde nachträglich die Temperatur auf 85° gesteigert, ohne dafs weitere Gewichtsabnahme eingetreten wäre. Man könnte den so erhaltenen Körper als Monohydrat des Te-

tra-Mercur-Ammoniumoxydes auffassen. Läfst man die Substanz im Ammoniakstrom erkalten, so hält sie beträchtliche Mengen von Ammoniak zurück; man mufs daher um sie ammoniakfrei zu gewinnen, während des Erkaltens trockene Luft über sie leiten.

Der erhaltene Körper zeichnet sich vor dem ursprünglichen durch gröfsere Beständigkeit aus, ist jedoch wie dieser explosiv und in Salzsäure leicht löslich. Unter Wasser nimmt er bald die gelbe Farbe des Trihydrates an, tritt dann an das Wasser Ammoniak ab und geht zugleich in ein weifses unlösliches Pulver über.

Unterwirft man die Substanz wiederholt der Einwirkung des Ammoniakstromes und steigert zugleich die Temperatur bis auf 100°, so läfst sich ihr auch das letzte Aequivalent Wasser entziehen. Die Farbe des Körpers geht dabei in ein dunkles Braun über. Auch hier ist es nothwendig, um den Körper ammoniakfrei zu erhalten, in einem Luftstrom ihn erkalten zu lassen; doch erfordert die Verdrängung der letzten Spuren von Ammoniak den Luftstrom während mehrerer Stunden über die auf etwa 60° erwärmte Substanz hinzutreten zu lassen. Unterbricht man den Ammoniakstrom, wenn das in den kälteren Theilen der Trockenröhre condensirte Wasser verschwunden ist, so gelingt es, die Substanz wasserfrei zu erhalten, ohne dafs eine tiefer gehende Zersetzung eintritt, während wenn das Ammoniakgas allzulange bei 100° einwirkt, eine weitergehende Einwirkung erfolgt, was daran zu erkennen ist, dafs dann das resultirende Product in Salzsäure nur unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür sich löst, sich also verhält wie das bei höherer Temperatur entstandene Präparat Plantamour's. Ein solches Product besitzt zugleich in hohem Grade die Eigenschaft, selbst auch nach gänzlicher Erkaltung des Apparats scheinbar ohne äufseren Anlafs von selbst zu explodiren. Ist während seiner Darstellung der Zutritt des Lichts abgehalten und wird die entwässerte Substanz rechtzeitig der weiteren Einwirkung des Ammoniaks entzogen, so läfst sich der Körper bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Gefahr

handhaben. Durch Erhitzen, durch Stofsen und selbst durch leichtes Reiben in der Achatschale explodirt er mit grofser Heftigkeit. In Salzsäure und Salpetersäure löst er sich klar auf, wie die ursprüngliche wasserhaltige Substanz. Der Einwirkung des Wassers wiedersteht er längere Zeit, doch im Verlauf eines Tages erleidet er die gleiche Umwandlung, wie das Monohydrat. Die braune Farbe des Pulvers geht in Gelb über und schliefslich in Weifs; das überstehende Wasser enthält dann Ammoniak. Mit einer Aetzkali- oder Chlorkalium-Lösung längere Zeit anhaltend gekocht, zersetzt er sich vollständig unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberoxyd. Mit einer grofsen Menge feingeriebenen Kupferoxydes gemengt, läfst er sich durch langsam gesteigertes Erhitzen ohne Explosion zersetzen; es war auf diese Weise möglich, die Abwesenheit von Wasserstoff direct nachzuweisen. Gegen trockne Kohlensäure, die von dem Trihydrat sehr leicht aufgenommen wird, verhält sich die entwässerte Substanz vollständig indifferent.

Salzsäuregas, über die in einer Kugelröhre befindliche Substanz geleitet, wirkt schnell und kräftig ein, bewirkt jedoch totale Zersetzung derselben unter Bildung von Quecksilberchlorid und Salmiak, welcher bei der gleichzeitig eintretenden starken Temperaturerhöhung rasch in den kälteren Theil der Röhre sublimirt.

Die Zusammensetzung der Substanz wurde einmal ermittelt indirect durch Bestimmung des Wasserverlustes und direct durch die Analyse. Es folgen zunächst die Resultate der Entwässerungs-Versuche.

Versuche.	Angewandte Substanz (Trihydrat d. Tetramerc.)	Beobachteter Wasserverlust.	Berechneter Wasserverlust.
1)	5,310	0,3175	0,319
2)	10,711	0,662	0,644
3)	8,479	0,4995	0,5098
4)	13,036	0,7805	0,7839

Zur Analyse wurden verwandt:

	Substanz in Gramm.	Schwefelquecksilber.	Platinsalmiak.	Procente Hg	Procente N	Berechnet Hg	Berechnet N
1)	2,601	2,862	1,371	94,88	3,30	94,786	3,317
2)	1,935	2,131	1,019	94,96	3,29		
3)	3,099	3,415	1,601	95,21	3,28		

Nach den hier vorliegenden Daten in Bezug auf Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung der analysirten Substanz findet die oben ausgesprochene Vermuthung über die Natur des aus Quecksilberoxyd durch Absorption von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Körpers eine thatsächliche Begründung. Es können demselben in der That drei Aequivalente Wasser entzogen werden, während ein Körper zurückbleibt, den man für das wasserfreie Oxyd eines Mercurammoniums ansehen könnte, welchem in solchem Falle die Formel: $(NHg_2)_2O$ zukäme. Ein weiteres Moment, welches ebenfalls für diese Beziehung beider Substanzen zu einander spricht, wurde dadurch gewonnen, dafs es gelang, aus dem hypothetischen Trihydrat durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur schon den wasserfreien Körper zu erhalten. Diese Versuche wurden in ähnlicher Weise wie die zur Bildung von Kaliumammonium ausgeführt, d. h. mit Anwendung einer zweischenklig gebogenen Röhre, deren längerer Schenkel mit Chlorsilberammoniak, deren kürzerer mit Quecksilberoxyd gefüllt war. Das Ammoniakgas wurde in solcher Menge entwickelt, dafs das Oxyd von flüssigem Ammoniak umgeben war. Nach etwa halbstündiger Einwirkung des flüssigen Ammoniak's war das gelbe Oxyd in einen dunkelbraunen, im überschüssigen Ammoniak unlöslichen Körper übergegangen. Nach dem Oeffnen der Röhre erwies sich derselbe als ein amorphes, von Ammoniak und Wasser durchzogenes Pulver, an dem auch unter dem Mikroskop keine Krystallisation zu erkennen war. Beim Erhitzen explodirte er mit Heftigkeit; mit Salzsäure übergossen löste er sich bei schwachem Erwärmen klar auf. Unter der Einwirkung von Wasser ging er nach mehreren Stunden in einen gelben

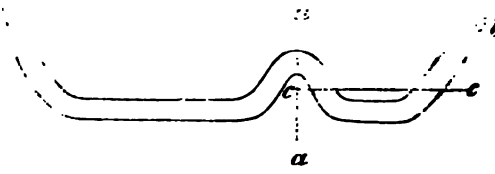
Körper über, der aufs Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen und auf dem Platinblech erhitzt, noch heftig explodirte; noch länger der Wirkung des Wassers ausgesetzt, wandelte er sich schliefslich in ein weifses beim Erhitzen nicht mehr explodirendes Pulver um. Diese Erfahrungen führen zu der Vermuthung, dafs das flüssige Ammoniak entwässernd auf das zunächst gebildete Trihydrat gewirkt habe. Der erhaltene braune Körper konnte ein Gemenge der wasserfreien Substanz mit Ammoniak und Wasser seyn. Um darüber zu entscheiden, setzte ich die Substanz in einer Kugelröhre bei 100° einem Strome trockener Luft so lange aus, bis die letzten Spuren von Ammoniak und Wasser entwichen waren. In zwei Analysen des so ammoniak- und wasserfrei erhaltenen Körpers wurden Quecksilber und Stickstoff bestimmt, in einer dritten das Quecksilber allein.

			Schwefelquecksilber	Quecksilber	Berechnet
1)	1,6205	Substanz ergaben	1,8025	95,93 Proc.	94,786
			Platinsalmiak	Stickstoff	
			0,835	3,29 Proc.	3,317
			Schwefelquecksilber	Quecksilber	
2)	2,119	» »	2,334	94,99 Proc.	
			Platinsalmiak	Stickstoff	
			1,116	3,30 Proc.	
			Schwefelquecksilber	Quecksilber	
3)	2,7935	» »	3,0785	94,95 Proc.	

Vorstehende Zahlen zeigen unzweideutig die Identität der analysirten Producte mit dem wasserfreien Tetra-Mercur-Ammoniumoxyd.

Zur Controle dieser Resultate wurden in den beiden folgenden Versuchen gewogene Mengen von Quecksilberoxyd in der beschriebenen Weise der Einwirkung von flüssigem Ammoniak unterworfen. Nach gänzlich erfolgter Umwandlung des Oxydes wurde der kürzere, die gebildete Substanz enthaltende Schenkel bei *a* von dem längeren Schen-

kel getrennt, das Ende *b* geöffnet. das Röhrenstück alsdann bis *c* — *c* in ein Wasserbad eingesenkt, und durch



überströmende trockene Luft die Substanz von Ammoniak und Wasser befreit. Die Differenz des Gewichtes der Röhre nebst Inhalt ergab die Menge der aus dem Quecksilberoxyd gebildeten wasserfreien Substanz. Es wurden so erhalten aus 3,099 Grm. Quecksilberoxyd, 3,0315 Grm. der Verbindung und aus 7,1635 Grm. Quecksilberoxyd 7.020 Grm. der Verbindung. Berechnet man die Gewichtsänderung die eintreten müfste, wenn der Körper $(NHg_2)_2O$ sich gebildet hätte, so erhält man für den ersten Versuch 3,027 Grm. und für den zweiten Versuch 6,998 Grm. Es bestätigen also diese Zahlen die durch die Analyse erhaltenen Resultate.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse führen zu dem Schlufs, dafs der Körper, wie er durch Absorption von gasförmigem Ammoniak aus Quecksilberoxyd sich bildet, völlig gleiche Umwandlungen erleidet, möge man ihn der Wirkung des Ammoniakstromes bei 100° aussetzen, oder der Einwirkung flüssigen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur unterwerfen; stets resultirt eine Verbindung, welche aus Stickstoff, Quecksilber und Sauerstoff besteht, in Verbindungsverhältnissen, die zur Formel N_2Hg_3O führen. Die Fähigkeit dieses Körpers, wieder Wasser aufzunehmen und dadurch in eine der ursprünglichen Verbindung im Aeufseren und den sonstigen Eigenschaften ähnliche Substanz überzugehen, machen es sehr wahrscheinlich, dafs die unter besagten Bedingungen erfolgende Umwandlung in einer einfachen Entwässerung der ursprünglichen Substanz bestehe. Es sind hiernach bei der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd zwei einander folgende Processe zu unterscheiden, wie sie in nachstehenden Formeln ihren Ausdruck finden.

Erstes Stadium der Einwirkung so lange das Ammoniak gasförmig und bei gewöhnlicher Temperatur wirkt:

$$4\,Hg\,O + 2N\,H_3 = N_2\,Hg_4\,O,\ (H_2\,O)_3$$

Zweites Stadium, wenn das Ammoniak bei 100° oder flüssig bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt:

$$N_2\,Hg_4\,O,\ (H_2\,O)_3 + 6N\,H_3 = N_2\,Hg_4'\,O + 3(NH_4)_2\,O$$

Wenn nun bisher angenommen wurde, dafs der bei dem ersten Proceſs gebildete Körper das Trihydrat des Tetra-Mercur-Ammoniumoxydes sey, so wird diese Annahme jetzt, nachdem gezeigt ist, dafs aus ihm ein Körper erhalten werden kann, welcher die empirische Zusammensetzung des wasserfreien Tetra-Mercur-Ammoniumoxydes besitzt, um so wahrscheinlicher, als für diesen einfacher zusammengesetzten Körper die Zahl der sonst noch möglichen Auffassungen seiner Constitution eine entsprechend geringere wird. Zur experimentellen Erledigung dieser Frage konnte man auf zwei directen Wegen gelangen; entweder mufste es gelingen, durch Verbindung der fraglichen Ammoniakbase mit Säuren, Salze zu bilden, oder auch es konnte gelingen, durch Reduction des Oxydes ein Ammoniummetall zu erhalten. Ein dritter indirecter Weg führte zu Versuchen gleich denen, durch welche das Oxyd erhalten war, andere von dem hypothetischen Mercur-Ammonium ableitbare Verbindungen herzustellen. Aus dem bereits mitgetheilten Verhalten der fraglichen Körper gegen Wasser und wäfserige Säuren konnte von vornherein entnommen werden, dafs in wässerigen Flüssigkeiten eine Bildung von Salzen des Tetra-Mercur-Ammoniums nicht wohl möglich war. Auch bei Einwirkung alkoholischer Lösungen von Chlor- und Jod-Wasserstoffsäure auf das Oxyd konnten keine befriedigenden Resultate erhalten werden. Wenn auch durch Einwirkung dieser Säuren auf die wasserfreie Substanz ($N_2\,Hg_4\,O$) Producte entstanden, in denen Sauerstoff durch Chlor und Jod ersetzt war, so enthielten dieselben doch stets in Folge weitergehender Zersetzung auch Wasserstoff, und ein Theil des Quecksilbers war als Chlorid oder Jodid in Lösung gegangen.

Da auf directem Wege die Bildung der fraglichen Salze nicht zu erzielen war, versuchte ich es, in gleicher Weise wie die Sauerstoffverbindung erhalten wurde, die entsprechenden Haloid- und Sauerstoffsalze herzustellen.

Zu dem Zweck wurde zunächst Quecksilberjodid der Einwirkung von flüssigem Ammoniak unterworfen. Im Beginn des Processes bildete sich zuerst das von H. Rose beschriebene Jodmono-Mercur-Ammonium, $(N_2 (H_4 Hg) J_2)$ welches schliefslich in einer gröfseren Menge condensirten Ammoniaks sich löste. Aus dieser Lösung schied sich dann nach dem Verdunsten des Ammoniaks eine dichte farblose krystallinische Masse ab. Es wurden zum Versuch 7,3525 Grm. Quecksilberjodid verwandt, die eine Gewichtszunahme von 0,550 Grm. erfuhren, so dafs von einem Aequivalent des Jodides ein Aequivalent Ammoniak aufgenommen worden war. Der erhaltene Körper wich sonach in seiner empirischen Zusammensetzung nicht von der des Jodmono-Mercur-Ammoniums ab, hätte aber doch Tetra-Mercur-Ammoniumjodid enthalten können, wenn der Proceſs, wie erwartet worden war, im Sinne folgender Gleichung stattgefunden hätte:

$$2 Hg J_2 + 4 N H_3 = N Hg_2 J + 3 N H_4 J.$$

Es war nun aber in keiner Weise möglich das Jodammonium von dem supponirten Jod-Mercur-Ammonium zu trennen; schon unter dem Einfluſs der Luftfeuchtigkeit färbte sich der Körper roth durch ausgeschiedenes Quecksilberjodid.

Entscheidendere Resultate wurden erhalten bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Quecksilberchlorid. Auch dieses löste sich in einer gröfseren Menge flüssigen Ammoniaks auf und schied sich nach Verflüchtigung derselben als eine weiſse krystallinische Masse ab. Eine Stickstoff- und Quecksilberbestimmung des erhaltenen Körpers führte zu folgenden Resultaten:

1,8475 Grm. Substanz ergaben

				Berechnet
Schwefelquecksilber	1,409	Quecksilber	65,75 Proc.	65,57 Proc.
Platinsalmiak	2,699	Stickstoff	9,15 Proc.	9,18 Proc.

Der einfachste Zahlenausdruck der Analyse ergiebt, dafs auch hier Quecksilber und Ammoniak im Aequivalent-Verhältnifs von 1 : 1 mit einander verbunden sind, dafs der erhaltene Körper identisch seyn könne mit Kane's weifsem schmelzbarem Präcipitat dem Chlormono-Mercur-Ammonium. Doch zeigt derselbe gegen Kalilösung ein wesentlich anderes Verhalten als der Präcipitat. Durch Wasser wird er schon in der Kälte zersetzt unter Bildung von Chlorammonium und einem weifsen amorphen Pulver, dem von kochendem Wasser immer mehr Chlorammonium entzogen wird, bis schliefslich ein gelber Körper zurückbleibt, welcher bei der Analyse sich als identisch mit Kane's Quecksilberamid-oxychlorid $\left.\begin{matrix} NH_2 \\ Hg \\ Hg \\ Cl \end{matrix}\right\} O$ erwies. Beim Erhitzen der ursprünglichen Verbindung tritt mit beginnender Schmelzung Zersetzung ein, unter Entwickelung von Ammoniak und Stickstoff und Bildung von Quecksilberchlorür, Quecksilber und Salmiak. Mit Kalilösung übergossen, entwickelt er in der Kälte schon Ammoniak, unter Abscheidung eines gelben amorphen Pulvers, wodurch er sich wesentlich von dem unter dieser Bedingung durchaus indifferenten schmelzbaren Präcipitat unterscheidet, welcher nur bei anhaltendem Kochen unter Ammoniakentwicklung sich zersetzt. Da der bei diesem Versuch auftretende gelbe Körper in dem Mafse wie er sich bildet durch wäfserige Kalilösung unter Entfärbung weiter zersetzt wird, so wurde in einem folgenden Versuche alkoholische Kalilösung verwandt, wodurch es ermöglicht war, die fragliche gelbe Verbindung ziemlich unzersetzt auf einem Filter zu sammeln. In ihrem qualitativen Verhalten zeigte sie grofse Aehnlichkeit mit dem Hydrat des Tetra-Mercur-Ammoniumoxyds, leichte Zersetzbarkeit durch Wasser und explosives Zerfallen bei raschem Erhitzen wurden

an ihr beobachtet. Den Körper in der zur Analyse erforderlichen Reinheit darzustellen war nicht möglich. Das weitere Verhalten der ursprünglichen Verbindung gegen Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure unterschied sich nicht von dem des mit ihr isomeren Chlormono-Mercur-Ammoniums. Man könnte sie auffassen als eine Verbindung von einem Aequivalent Chlor-Tetramercur-Ammonium mit drei Aequivalenten Chlorammonium. Es hätte dann bei der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorid folgender Proceſs stattgefunden:

$$2\,HgCl_2 + 4\,NH_3 = NHg_2Cl + 3\,NH_4Cl.$$

War die Dauer der Einwirkung nur auf kurze Zeit, etwa 10 Minuten, beschränkt, so hatte das Quecksilberchlorid zwar ebenfalls ein Aequivalent Ammoniak absorbirt, doch war dann nur Addition zwischen beiden eingetreten, der Körper verhielt sich gegen Kalilösung wie Chlormono-Mercur-Ammonium.

Da bei diesen Versuchen stets Verbindungen resultiren, die, wenn sie auch Abkömmlinge des Tetra-Mercur-Ammoniums enthalten, die Trennung derselben von den gleichzeitig entstehenden Ammoniaksalzen nicht erlaubten, so liefs ich, um die Bildung dieser zu vermeiden, das Ammoniak statt auf reines Chlorid und Jodid auf eine Verbindung derselben mit Oxyd einwirken. Es wurden zu dem Zweck drei Aequivalente Quecksilberoxyd mit einem Aequivalent Quecksilberchlorid gemengt und über 100° erwärmt, wodurch unter Umwandlung der Farbe in Dunkelbraun beide sich zu dem bekannten Oxychlorid verbanden. Von dieser Verbindung dienten 3,035 Grm. zur Reaction mit flüssigem Ammoniak; das braune Pulver wandelte sich hierdurch in einen citronengelben, in dem überschüssigen Ammoniak unlöslichen Körper um; doch ergab sich, dafs derselbe noch beträchtliche Mengen von Ammoniak gebunden enthielt, die ihm durch mehrstündiges Ueberleiten von Luft bei 150° beinah vollständig entzogen werden konnten. Das Gewicht des Oxychlorides 3,035 Grm. war herabgegangen auf 3,025 Grm.,

die Rechnung verlangt, wenn seine Umwandlung zu $N\,Hg^2Cl$ erfolgt war, 2,960 Grm. Der erhaltene Körper war in Wasser sehr beständig, selbst in kochendem, von verdünnter kalter Salzsäure wurde er nur schwierig und erst nach längerer Zeit gelöst. Mit Kalilösung lieferte er in der Kälte Chlorkalium und ein gelbes Pulver, welches mit ammoniakalischem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und rasch erhitzt, explodirte. Der ursprüngliche Körper mit Kali- oder Chlorkalium-Lösung gekocht, wurde gänzlich zersetzt unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberchlorid und Oxyd. Bis auf eine Temperatur von 300° erhitzt, zerfiel die Verbindung plötzlich unter Zerstiebung in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoff.

Zur Analyse wurden verwandt, 1,617 Grm.; sie ergaben:

				Berechnet
Schwefelquecksilber	1,643	Quecksilber	87,54	88,98
Platinsalmiak	0,882	Stickstoff	3,42	3,13.

Zu einer zweiten Analyse dienten 1,305 Grm. Substanz. Es wurden erhalten:

Schwefelquecksilber	1,341	Quecksilber	88,38
Platinsalmiak	0,6885	Stickstoff	3,32

Der Stickstoff wurde zu hoch gefunden, da die Substanz noch absorbirtes Ammoniak enthielt. Da der gebildete Körper die Zusammensetzung des Chlor-Tetra-Mercur-Ammoniums besitzt, so entspricht dem Procefs, nach dem derselbe sich gebildet, folgendes Schema:

$$3\,HgO,\ HgCl_2 + 8\,NH_3 = 2\,NHg_2Cl + 3(NH_4)_2O.$$

Um zum Jodid des Tetra-Mercur-Ammoniums zu gelangen, unterwarf ich das Oxyjodid des Quecksilbers der Einwirkung von flüssigem Ammoniak. Das Oxyjodid war dargestellt durch Erhitzen eines Gemenges von drei Aequivalenten Quecksilberoxyd mit einem Aequivalent Jodid bis zum Schmelzen. Die nach dem Erkalten erstarrte dunkelbraune Masse wurde gepulvert und 5,781 Grm derselben

während mehrerer Stunden besagter Einwirkung ausgesetzt. Der resultirende braune Körper enthielt nach dem Oeffnen der Röhre eine grofse Menge von Ammoniak, er zeigte sich nicht explosiv, doch zerfiel er bei raschem Erhitzen unter Entwickelung einer blauen Flamme und gleichzeitiger Verflüchtigung seiner Zersetzungs-Producte. Es gelang durch einen Strom trockener Luft bei 100° ihn beinah vollständig von Ammoniak zu befreien. Nachdem die Luft noch eine halbe Stunde bei 130° übergeleitet war, bläute dieselbe nicht mehr feuchtes geröthetes Lackmuspapier. Das so erhaltene braune Pulver fulminirte mit blauem Licht auch bei langsamem Erhitzen. Eine wiederholte Behandlung dieses Körpers mit flüssigem Ammoniak änderte seine Eigenschaften in keiner Weise. Mit einer Kali- oder Chlorkalium-Lösung zum Sieden erhitzt, zersetzte sich derselbe, wie die Chlorverbindung, unter Entwickelung von Ammoniak. In Chlorwasserstoffsäure ist er löslich und unlöslich in Wasser. Seine quantitative Zusammensetzung wurde auf zwei Wegen ermittelt. Zunächst durch Synthese, 4,043 Grm. Oxyjodid wurden in der beschriebenen Weise in das Ammoniumjodid umgewandelt. Die Gewichtsänderung, welche das Product zeigte, nachdem dasselbe bei 130° in einem Strom trockener Luft von Ammoniak und Wasser befreit worden war, mufste darüber entscheiden, ob die Umsetzung im Sinne der bei der Bildung der Chlorverbindung entwickelten Gleichung erfolgt sey. Die angewandten 4,043 Grm. sollten hiernach eine Gewichtsabnahme auf 3,98 Grm. erleiden, beobachtet wurden 3,974 Grm.

Zur Analyse dienten 1,9435 Grm. einer andern Darstellung. Das Quecksilber wurde als Schwefelquecksilber, der Stickstoff als Platinsalmiak bestimmt. Um aus der jodhaltigen Flüssigkeit vollkommen jodfreies Schwefelquecksilber zu erhalten, bedurfte es stets einer lang andauernden Einwirkung von Schwefelwasserstoff in der Wärme. Zur Bestimmung des Stickstoffs in dem jodwasserstoffhaltigen Filtrat wurde dasselbe nach Entfernung des Schwefelwas-

serstoffs mit Kali gekocht, das ausgetriebene Ammoniak durch Salzsäure absorbirt, und hieraus als Platinsalmiak gefällt. So wurden erhalten:

				Berechnet
Schwefelquecksilber	1,675	Quecksilber	75,14 Proc.	73,93
Platinsalmiak	0,745	Stickstoff	2,39 Proc.	2,58.

Unterwirft man Quecksilber-Oxybromid- und Oxycyanid der Einwirkung von flüssigem Ammoniak, so entstehen auch hier in Wasser unlösliche Verbindungen, die in längerer Berührung mit demselben oder durch Erhitzen sich zersetzen.

Das Cyantetra-Mercur-Ammonium, ein amorphes braunes Pulver, zeichnet sich durch seine Fähigkeit aus, noch heftiger und leichter zu explodiren als selbst die wasserfreie Basis. Weder die Cyan- noch auch die Brom-Verbindung sind analysirt. Die Versuche zu einem Sulfid des Tetra-Mercur-Ammoniums zu gelangen, führten zu keinem Resultat. Wie aus vorstehenden Ergebnissen ersichtlich, ist die Wirkung des flüssigen Ammoniaks auf das Oxyd, das Oxychlorid, das Oxyjodid des Quecksilbers eine durchaus gleichartige, stets bilden sich Tetra-Mercur-Ammonium-Verbindungen. Man hätte hiernach erwarten sollen, dafs in ähnlicher Weise gasförmiges Ammoniak, wie es bei erhöhter Temperatur auf Quecksilberoxyd wirkend dieses im Tetramercurammoniumoxyd umwandelt, befähigt sey, unter denselben Verhältnissen aus den genannten weiteren Quecksilberverbindungen das entsprechende Tetramercurammonium-Chlorid, -Jod etc. zu erzeugen, und somit auf einem zweiten, wenn auch ebenfalls indirecten Wege zur Bildung derartiger Verbindungen zu führen.

Die dahin angestellten Versuche zeigen aber, dafs auf diese Weise zwar Quecksilberammoniak-Verbindungen gebildet werden, die denen des Tetramercur-Ammoniums im Aeufseren selbst täuschend ähnlich sind, dafs sie jedoch im Verhalten sowohl wie in der Zusammensetzung wesentlich von denselben abweichen.

Unterwirft man das Oxychlorid oder Oxyjodid des Quecksilbers der Einwirkung von Ammoniak bei erhöhter Temperatur, so entstehen die von Rammelsberg und Ullgren auf demselben Wege bereits erhaltenen Producte, sie wurden Eingangs schon besprochen und lassen sich, wie dort entwickelt, auffassen entweder als Derivate eines Oxymercurammoniums $\left(N\begin{Bmatrix}H\\H\\Hg\\Hg\end{Bmatrix}O\right)Cl$; $\left(N\begin{Bmatrix}H_2\\Hg\\Hg\end{Bmatrix}O\right)J$ oder sie sind, was wahrscheinlicher ist, amidirtes Quecksilberoxychlorid $\begin{Bmatrix}NH_2\\Hg\\Hg\\Cl\end{Bmatrix}O$ und Quecksilber-Oxyjodid $\begin{Bmatrix}NH_2\\Hg\\Hg\\J\end{Bmatrix}O$. Auch die von Nefsler aus Jodmonomercurammonium und wäserigem Ammoniak erhaltene Substanz gehört hierher, sie ist identisch mit dem Quecksilberoxyamidojodid. Behandelt man diese Verbindungen mit flüssigem Ammoniak, so gehen sie leicht in die entsprechenden Derivate des Tetramercurammoniums über; sie erleiden dabei eine Veränderung, welche für die Millon'sche Basis und ihr Chlorid in folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:

$$2\begin{Bmatrix}NH_2\\Hg\\Hg\\H\end{Bmatrix}O + 6NH_3 = (NHg_2)_2O + 3(NH_4)_2O$$

$$\begin{Bmatrix}NH_2\\Hg\\Hg\\Cl\end{Bmatrix}O + 2NH_3 = NHg_2Cl + (NH_4)_2O.$$

Meine Bemühungen auf dem zweiten der oben angedeuteten directen Wege die chemische Natur des erhaltenen Oxydes zu ermitteln, d. h. durch Reduction desselben zu dem supponirten Ammonium zu gelangen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Ich habe jene Oxyde der reducirenden Einwirkung von Wasserstoff, Ammoniak und Kalium-

ammonium ausgesetzt und dadurch Reductionsproducte erhalten, welche jedoch die zu einer Analyse erforderliche Reinheit keineswegs besafsen, weshalb ich es unterlasse die Einzelnheiten der angestellten Versuche mitzutheilen.

Die Resultate vorstehender Untersuchung führen zu folgenden Schlüssen.

1) Es entstehen durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Quecksilber-Oxyd, — Oxyjodid — Oxychlorid — Körper, die als Derivate von Tetramercurammonium angesehen werden können.
2) Wirkt gasförmiges Ammoniak bei erhöhter Temperatur (130°) auf Quecksilber-Oxychlorid, — Oxyjodid, so entstehen die von Kane und Rammelsberg schon untersuchten Körper, welche als Derivate eines Oxymercurammoniums oder als Mercuramido-Oxychlorid — Oxyjodid aufgefafst werden können.
3) Wirkt gasförmiges Ammoniak bei 190° auf Quecksilberoxyd, so bildet sich wie durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auch hier das Oxyd des Tetramercurammoniums.
4) Wirkt gasförmiges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Quecksilberoxyd, so entsteht durch die Vereinigung beider ein Product, welches angesehen werden kann als das Trihydrat des Tetramercurammoniumoxydes. Aus diesem resultirt bei 80° im Ammoniakstrom ein Körper, welcher die Zusammensetzung des zugehörigen Monohydrates besitzt, und bei 100° entsteht das wasserfreie Oxyd selbst.

Berlin, den 22. März 1867.

III. *Ueber Calcescenz und Fluorescenz;* von *Dr. C. K. Akin in Pesth.*

Das Mifsgeschick will es, dafs meine auf die Transmutation der Strahlen bezüglichen Publicationen mir ihre Früchte in Gestalt einer Reihenfolge von Polemiken abwerfen, von denen jede mir nur unliebsam seyn kann. Die jüngste, meinerseits nicht zu umgehende Veranlassung zu einer solchen schriftlichen Auseinandersetzung vor der Oeffentlichkeit, bietet mir die Abhandlung des Hrn. Bohn, welche im dritten diefsjährigen Hefte der Annalen (S. 367) erschienen ist; und ist es dabei noch einigermafsen zufriedenstellend, dafs es sich in diesem Falle um einen Gegenstand handelt, den es nicht geradezu peinlich ist, zu erörtern, sowie anderseits, dafs es einen Gegner betrifft, mit dem zu discutiren keine andere Unannehmlichkeit involvirt, als eben die Thatsache der Discussion an und für sich[1]).

1. Die Aeufserungen des Hrn. Bohn, welche mir zu Gegenbemerkungen unvermeidliche Veranlassung geben, sind namentlich die folgenden:

> »*Ich berichtete* (sagt Hr. Bohn[2]) *dafs ich Flufsspath an dünnen Fäden frei in der Luft der Kochröhre eines gewöhnlichen Stubenofens aufgehängt habe, so, dafs das Mineral von den dunklen* (*wenig brechbaren*) *Wärmestrahlen getroffen wurde, welche die mäfsig erhitzten Ofenwände aussendeten und dafs unter diesen Umständen der Flufsspath noch* 1 *bis*

1) Wie wenig mich Neigung dahin führt, mich an Discussionen zu betheiligen, falls nicht die Wahrung mühselig erworbener Rechte, oder die Richtigstellung wissenschaftlicher Thatsachen unabweislich dazu auffordert, dürfte sowohl Hrn. Bohn gegenüber, als auch im Allgemeinen, die Thatsache darthun, dafs ich Bemerkungen des Hrn. Bohn in den *Annales de Chimie* betreffend gewisse von mir im *Philosophical Magazine* veröffentlichte historische Notizen, seinerzeit ohne Erwiderung gelassen: da es sich dabei meinerseits blofs um die Constatirung einer Meinungsverschiedenheit, und um sonst Nichts gehandelt hätte.

2) S. Annalen Bd. 130, S. 368.

2 Minuten leuchtete, also stärker brechbare Strahlen ausschickte. . . . Ich habe nicht verfehlt gelegentlich jener Mittheilung anzuführen, dafs die von mir beobachtete Erscheinung, sowie die ... im Brennpunkte unsichtbarer Wärmestrahlen hervorgebrachten Glühphänomene ..., sich von der eigentlichen Fluorescenz nicht unwesentlich unterscheide, indem diese in demselben Augenblicke beginne, in welchem die erregenden Lichtstrahlen den fluorescirenden Körper treffen, hingegen jene Erscheinungen erst merklich später einträten. ... Ich habe ferner hervorgehoben, dafs die Fluorescenz ungeändert fortwähre, so lange die Bestrahlung andauere, dafs hingegen die Phosphorescenz des Flufsspathes während der ungeänderten Bestrahlung durch die Wärme bald an Stärke abnähme und schliefslich ganz aufhöre.«

Indem nun Hr. Bohn die gedachten Versuche fortgesetzt, ist er zur Ueberzeugung gelangt[1]),

»dafs das Phosphoresciren des Flufsspathes durchaus nicht als eine negative Fluorescenz, ... nicht als eine direkte Umwandlung von Strahlen niederer Brechbarkeit in solche höherer Brechbarkeit anzusehen ist und dafs auch die von den HH. Akin und Tyndall[2]) hervorgerufenen und besprochenen Er-

1) S. a. a. O. S. 369.

2) Bezüglich meines Verhältnisses zu Hrn. Tyndall, erwähnt Hr. Bohn Folgendes (a. a. O. S. 368):

»*Sie* [Hr. Tyndall und ich] *sind in einen lebhaften Streit gerathen, sind uneinig über die Frage, wem von ihnen Beiden die Priorität der Entdeckung gebühre, sind uneinig über den Namen, welchen die Erscheinung führen soll*«, *usw.*

Indem ich nun in Betreff des Widerstreites der Bezeichnungen auf meine diefs bezüglichen Bd. 130 der Annalen gemachten Bemerkungen (in diesem Hefte wieder abgedruckt) verweise, darf ich jedoch bezüglich der berührten Prioritätsfrage nicht verabsäumen, den Lesern der Annalen folgende, eigene Aeufserungen des Hrn. Tyndall vorzuführen (S. *Phil. Mag. Ser. IV, t.* 29, *pag.* 244):

»*The right to a scientific idea or discovery* (so referirt daselbst Hr. Tyndall in der dritten Person) *is secured by the act of*

scheinungen .... [keine] unmittelbare Brechbarkeitserhöhung der Strahlen beweisen.«

2. Die Versuche, auf die sich Hr. Bohn bei seiner oben wiedergegebenen Behauptung stützt und deren ausführliche Beschreibung die §§. 2 bis 20 seiner Abhandlung füllt, können hier füglich, was ihre Details betrifft, unerörtert bleiben; insbesondere nachdem in dem darauffolgenden §. 21 Nachstehendes zu lesen ist:

»Je mehr ich mich mit der Phosphorescenz des Flufsspaths beschäftige (so äufsert sich daselbst Hr. Bohn[1]) *desto mehr will sich mir die Vorstellung aufdrängen, als fände an der Oberfläche ein chemischer Vorgang statt, vielleicht eine Verbrennung, die ähnlich wie die langsame Oxydation des Phosphors von einer Lichtentwickelung begleitet sey.«*

Dagegen mufs die nachstehend citirte Schlufsfolgerung Anlafs zu Erörterungen geben. Nachdem nämlich Hr. Bohn dargethan, wie nach der obigen Auffassung der an dem Flufs-

publication; and in virtue of such an act, priority of conception as regards the conversion of heat-rays into light-rays belongs indisputably to Dr. Akin.«

Ferner (s. w. o.):

»It is quite possible that had he [Dr. A.] *possessed the instrumental means at the lecturer's* [Dr. T.'s] *disposal, or had he been sustained, as the lecturer had been, both by the Royal Society and the Royal Institution, Dr. Akin might have been the first to effect the conversion of the dark heat-rays into luminous ones ...; and it cannot be denied that Dr. Akin was the first to propose definitely to change the refrangibility of the ultra-red rays of the spectrum, by causing them to raise platinum-foil to incandescence.«*

Hätte Hr. Tyndall zu jeder Zeit und allenthalben so loyal gegen mich gehandelt, wie die obigen Zeilen unpartheiisch geschrieben *scheinen*, so wäre es zwischen dem genannten Physiker und mir nie zu dem geringsten Meinungsunterschiede gekommen; — über die Ursachen des thatsächlich zwischen uns ausgebrochenen Streites dagegen mufs ich auf die Darlegung verweisen, die ich im *Philosophical Magazine*, wenn auch, durch Partheilichkeit verhindert, nicht in der wünschenswerthen Vollständigkeit seinerzeit davon geliefert.

1) S. a. a. O. S. 387.

spathe wahrgenommenen Erscheinungen, alle darauf bezüglichen Einzelnheiten ihre naturgemäfse Erklärung finden, fügt er jenen »als eine Möglichkeit oder Vermuthung« ausgesprochenen Erläuterungen, die nun wiederzugebende, angeblich aus den Erscheinungen herausliefsende Bemerkung an[1]):

> »*Nach dem Vorstehenden glaube ich hingegen vollkommen berechtigt zu seyn, die Analogie zwischen Phosphorescenz*[2]) *und Fluorescenz zu verneinen. Ist aber einmal der Gedanke aufgegeben oder widerlegt, dafs die Phosphorescenz des Flufsspathes eine direkte Umwandlung von Strahlen einer Gattung in solche einer andern Brechbarkeit sey, so können auch die von den HH. Akin und Tyndall hervorgebrachten Glüherscheinungen durchaus nicht als von derselben Art mit der Fluorescenz angesehen werden*«.

3. Ich mufs nun zunächst gestehen, dafs mir die Stichhaltigkeit dieser Schlufsfolgerung durchaus nicht einleuchten will. Hr. Bohn findet, dafs wenn frei aufgehängte Flufsspathstücke innerhalb verschiedener Hülsen sich erwärmen, — es ist zweifelhaft, ob durch Strahlung der umgebenden Wände oder durch Berührung mit der erwärmten Luft[3]), — dafs dann dieselben, neben anderen nicht wesentlichen, auch die Eigenschaft aufweisen, nach verschieden langer Zeit Lichterscheinungen darzubieten, welche unter gewissen Umständen aufhören können, wenngleich die Erwärmung noch fortgesetzt wird. Alle diese Erscheinungen finden ihre vollkommene Erklärung in der Annahme, die sich auch Hrn. Bohn nothwendigerweise aufgedrängt, dafs es sich bei demselben einfach um einen chemischen (möglicherweise zugleich auch

1) S. a. a. O. S. 388.

2) Der Ausdruck *Phosphorescenz* wird in so verschiedenartiger Bedeutung gebraucht, dafs derselbe ohne jene weitere Qualification hingestellt, Anlafs zu Mifsverständnissen geben mufs. Der Sinn, in dem das Wort oben zu nehmen ist, ergiebt sich aus den früheren Citaten.

3) Ein Fall, in dem ein dünnes Goldblatt in einem dunklen Raume glühend gemacht wurde durch erhitzte Luft, wird übrigens schon von Th. Wedgwood erwähnt in *Phil. Trans.* 1792 S. 101 (Anmerk).

mechanischen[1]) Proceſs handelt; und wird diese Auffassung noch durch die bekannten, und auch von Hrn. Böhn angeführten Erscheinungen der Decrepitation, des Einflusses der Flufssäure auf das Leuchten, sowie der verschieden intensiven Färbung, welche verschiedene Flufsspath-Krystalle darbieten — was Alles auf das Vorhandenseyn einer eingeschlossenen, leicht zu verflüchtigenden fremden Substanz schliefsen läfst — gestützt. Wie dem aber auch seyn mag, so ist unmöglich einzusehen, in welchem Zusammenhange die zuerst gedachten Erscheinungen am Flufsspathe mit den durchaus nicht analogen Glühphänomenen der Metalle stehen sollen. Flufsspath mag Zeit brauchen, ehe er durch Erwärmung leuchtend wird; womit kann Hr. Bohn jedoch seine Behauptung begründen, dafs das Glühen eines dünnen Platin-Plättchens z. B. im Focus unsichtbarer wärmender (Herschel'scher) Strahlen, »erst merklich später[2])« eintritt, als die Bestrahlung? Und wenn »die Phosphorescenz des Flufsspathes während der ungeänderten« Bestrahlung durch die Wärme »(*sic*) bald an Stärke abnimmt und schliefslich ganz aufhört[3])«; welchen Bezug hat diefs auf die Calcescenz der Metalle, bei welchen Analoges weder von Hrn. Bohn, noch von Anderen je bemerkt worden ist? Und doch sind es die eben erwähnten, am Flufsspathe beobachteten Erscheinungen, auf die Hr. Bohn dem Wesen nach allein sich stützt, indem er (dieselben fälschlich und stillschweigend auch auf Metalle und deren Glühen übertragend) die Behauptung aufstellt, »dafs die von den HH. Akin und Tyndall hervorgebrachten Glüherscheinungen durchaus nicht als von derselben Art mit der Fluorescenz angesehen werden können[4])«. Ja, die von Hrn. Bohn beschriebenen Thatsachen beweisen allerdings, »dafs das Phosphoresciren des Flufsspathes nicht als eine directe Umwandlung von Strahlen

1) Vergl. *British Associat. Report* 1863 S. 101.
2) Vergl. oben S. 102.
3) S. w. o.
4) Vergl. oben S. 104.

niederer Brechbarkeit in solche höherer Brechbarkeit anzusehen ist[1])«; aber unmöglich kann das »Phosphoresciren« des Flufsspathes, und was immer dabei vorkommen mag, Berechtigung zu der Schlufsfolgerung abgeben, die Hr. Bohn unmittelbar daran knüpft »dafs auch die von den HH. Akin und Tyndall hervorgerufenen und besprochenen Erscheinungen keine unmittelbare Brechbarkeitserhöhung der Strahlen beweisen[2])«.

4. Zum Schlusse möge noch des folgenden Ausspruches gedacht werden:

> »*Platindraht* (bemerkt Hr. Bohn[3]) *glüht nicht nur im Kohlenfeuer, nicht nur durch galvanischen Strom, nicht nur in der Flamme der Weingeistlampe, — auch in der Wasserstofflamme. Ebenso Kalk. Metalle glühen und schmelzen, Papier verbrennt, wenn eine gewisse Temperatur erreicht ist, mag die zur Temperaturerhöhung nothwendige Wärme irgend woher rühren. — Das ist, meiner Ansicht nach, die Bedeutung der Akin'schen und der Tyndall'schen Versuche. An eine negative Fluorescenz ist dabei nicht zu denken.*«

Auf diese, sowie die darauf folgenden Bemerkungen des Hrn. Bohn weifs ich nur in der That nicht recht, was zu erwidern: nicht etwa weil ich dieselben für zutreffend hielte, sondern weil mir nicht einleuchten will, welcher Sinn mit diesen Sätzen verbunden werden soll. Hr. Stokes hatte nachgewiesen, und darin eben besteht sein Verdienst, dafs die von Sir D. Brewster entdeckten und mit dem Namen *internal dispersion* belegten, später von Sir J. Herschel weiter untersuchten und *epipolic dispersion* benannten Erscheinungen, *dem Wesen nach* in einer Transmutation von Strahlen von gewisser Brechbarkeit (gewöhnlich aus der unsichtbaren und chemisch wirkenden, oder Ritter'schen Re-

1) Vergl. oben S. 102.
2) S. w. o.
3) Diese Ann. Bd. 130, S. 388.

gion des Spectrums) in Strahlen von geringerer Brechbarkeit (der sichtbaren oder Newton'schen Kategorie angehörend), ihren Erklärungsgrund finden. Das Ziel, das mir Jahre lang vorgeschwebt und das mir zu erreichen endlich geglückt, war nun einfach das: Erscheinungen ausfindig zu machen, bei denen eine Transmutation von Strahlen von solcher Natur stattfinde, dafs bei derselben in Bezug auf das Brechbarkeitsverhältnifs der einfallenden zu den transmutirten Strahlen gerade der *umgekehrte* Fall obwalte, als der von Hrn. Stokes bei den oben erwähnten und von ihm mit dem Namen der *Fluorescenz* belegten Erscheinungen[1]), früher constatirte. Dafs es unzweckmäfsig wäre, die von mir namhaft gemachten Phänomene als *negative Fluorescenz* zu bezeichnen, darüber bin ich mit Hrn. Bohn einig, — jedoch nur insofern, als man hinter dem gedachten Ausdrucke leicht ein Phänomen vermuthen könnte, das jenem der Fluorescenz *in jeder Hinsicht* entgegengesetzt ist; während doch, worauf ich erst bei einer jüngsten Gelegenheit hingewiesen, »Fluorescenz und Calcescenz, obwohl unleugbar in ihrem Wesen verwandt, nichtsdestoweniger eher als gesonderte Species, denn als Varietäten von einander aufzufassen sind[2])«. Insofern man dagegen unter *Fluorescenz* einfach ein Phänomen verstehen will, in welchem die Absorption von Strahlen einer gewissen Gattung Anlafs giebt, auf rein physikalischem Wege[3]), zu einer Emission von Strahlen von geringerer Wellenlänge, und weiter Nichts: so glaubte ich allerdings darauf Anspruch erheben zu können, das *Negative* und Umgekehrte jener Erscheinung ausfindig gemacht zu haben; und mufs ich darum auch insoweit der Behauptung des

1) Ein erstes, auf prismatischem Wege eruirtes Phänomen der Fluorescenz, ist übrigens schon im vorigen Jahrhunderte durch v. Grotser beschrieben (vergl. *Brit. Assoc. Rep.* 1863 S. 102) und später namentlich von Young (*Lectures* 1807 Bd. 1, S. 435), sowie auch von Baden Powell (*Brit. Assoc. Rep.* 1831, S. 289) citirt worden.

2) Vergl. d. Heft S. 110.

3) Bezüglich des inneren Vorganges, vermittelst dessen die Transmutation der Strahlen überhaupt bewerkstelligt wird, vergl. *Brit. Assoc. Rep.* 1863, S. 97 Anmerk.

Hrn. Bohn, als ob bei meinen Versuchen »an eine negative Fluorescenz nicht zu denken[1])« und als ob »bis heute eine negative Fluorescenz noch nicht nachgewiesen sey[2])«, nur ernstlichst entgegentreten.

Physikalisches Kabinet
d. Akademie d. Wissenschaften,
Pesth, am 4. Juni 1867.

IV. *Erwiderung auf eine Notiz des Hrn. Emsmann; von Dr. C. K. Akin in Pesth.* [3])

Aus dem mir erst in jüngster Zeit zu Gesicht gekommenen 10. Hefte der *Annalen* von 1866 entnehme ich, dafs Hr. Emsmann, Professor in Stettin, des Glaubens ist, als hätte ich in meinen auf die Transmutation der Strahlen bezüglichen Publicationen *seiner* in keiner Weise gedacht. Hätte Hr. Emsmann jedoch, dessen Kentnifs der genannten Publicationen sich auf eine kurze Erwähnung derselben in dem Will'schen *Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie* (Jahrgang 1865) zu beschränken scheint, den *Report der British Association* für das Jahr 1863 nachgeschlagen, so würde er, auf S. 98, gefunden haben, dafs ich daselbst seine einschlägigen Aeufserungen des Ausführlicheren erörtert. Wenn Hr. Emsmann es jedoch ferner für eine »persönliche Pflicht« hält, »Prioritätsansprüche« auf die in Rede stehende Leistung sich »ausdrücklich zu wahren«, so bekundet das eine Auffassung seiner Stellung zu der Sache, der ich unmöglich durch Schweigen Vorschub leisten kann. Schon Hr. Stokes, wie allgemein bekannt, hatte sich gleich

1) Vergl. oben S. 106.
2) Diese Ann. Bd. 130, S. 370.
3) Diese Notiz ist ein Wiederabdruck, der im Bd. 130, S. 162 befindlichen, wo dieselbe durch eine grofse Anzahl Druckfehler entstellt war.

bei seiner Entdeckung der Fluorescenz, mit der Frage beschäftigt, ob es nicht, neben jenen normalen Fällen der Fluorescenz, in welchen bekanntlich eine Verminderung der Brechbarkeit in den transmutirten Strahlen, im Vergleiche zu den incidenten, zu Tage tritt, auch noch andere Fälle gebe, bei denen das entgegengesetzte Resultat sich einstellt. Dieselbe Frage nach dem Vorhandenseyn von Phänomenen, in denen Strahlen auf solche Weise transmutirt werden, dafs im Acte der Transmutation eine Erhöhung ihrer Brechbarkeit bewirkt wird, stellte sich, nachdem Hr. Stokes von der Erfahrung eine negative Antwort auf dieselbe erhalten hatte[1]), auch Hr. Emsmann wiederholt, und zwar eine beträchtliche Anzahl Jahre später; und *er* glaubte das Vorhandenseyn von solchen Phänomenen aus folgenden Erscheinungen erschliefsen zu können. *Erstens*, erhitzt man scharlachrothes Quecksilberjodid-Pulver, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit; Wolframsäure, phosphorsaures und salzsaures Kobaltoxyd verhalten sich ähnlich. *Zweitens*, aus den Farbenerscheinungen beim Anlassen des Stahles. Endlich *drittens*, »kann als eine Bestätigung gelten, dafs das eigentliche Glühen, wenn es lediglich und unmittelbar durch Temperaturerhöhung hervorgebracht wird, stets mit rother Färbung beginnt[2])«.

Diese Anführungen des Hrn. Emsmann, durch welche derselbe jetzt sonderbarer Weise »den thatsächlichen Nachweis« des oben gedachten Phänomenes geführt haben will, beweisen im Gegentheile, einerseits ein gänzliches Verkennen der Natur jenes Phänomenes, wie der Fluorescenz und Transmutation der Strahlen überhaupt, anderseits bekunden dieselben eine völlig irrige Auffassung des Wesens der angezogenen Erscheinungen. Den Nachweis dieser Behauptung, welchen den übrigen Lesern der *Annalen* noch besonders zu liefern mehr als überflüssig wäre, findet Hr. Emsmann in dem Eingangs erwähnten *Report* S. 99. Aus dem Umstande nun, dafs Hr. Emsmann, und nicht einmal als

1) *Phil. Trans.* 1852. *p.* 499.
2) S. Ann. Bd. CXIV, S. 561.

Erster, eine Frage aufgeworfen hat, zu deren Lösung er nicht nur Nichts beigetragen, sondern die er zudem in einer Weise erörtert, welche ein gänzliches Mifsverstehen des Wesens der Frage offenbart, folgern zu wollen, dafs Hr. Emsmann irgend welche »Prioritätsanrechte«, sey es die Fragestellung, sey es die Lösung betreffend, besitze, ist ein Verfahren, das kein billig und logisch Denkender gutheifsen kann; auch ist es mir nicht möglich aus der von Herrn Emsmann angezogenen Stelle im Will'schen *Jahresberichte*, die gleiche Schlufsfolgerung mit *ihm* zu machen, als ob nämlich der betreffende Referent factisch Hrn. Emsmann daselbst »Prioritätsanrechte« von irgend welcher Art oder Bedeutung zugesprochen hätte[1]).

Was den von Hrn. Emsmann vorgeschlagenen Ausdruck der *negativen Fluorescenz* betrifft, für den derselbe neuerdings in die Schranken tritt, so habe ich am betreffenden Orte schon hervorgehoben, wie Fluorescenz und Calcescenz, obwohl unleugbar in ihrem Wesen verwandt, nichtsdestoweniger eher als gesonderte Species, denn als Varietäten von einander aufzufassen sind. Aus diesem Grunde, und zwar auf Anrathen eines der Secretäre der mathematisch-physikalischen Section der *British Association* vom Jahre 1863, habe ich denn auch für die in Rede stehende Erscheinung die neue Bezeichnung: *Calcescenz* vorgeschlagen, die nach Analogie des Wortes *Fluorescenz* gebildet ist, und darum auch die Verwandtschaft der beiderlei Phänomene zur Genüge hervortreten läfst. Kaum brauche ich

1) Der gedachte Referent bemerkt dagegen an einer Stelle (S. 80): »C. Akin und J. Tyndall haben unabhängig von einander [denselben] Gedanken gefafst: die erste Veröffentlichung scheint von Akin herzurühren«. Nun ist die erste Veröffentlichung meinerseits eine von Hrn. Tyndall selbst ausdrücklich zugegebene, weil eben unbestreitbare Thatsache; Schein dagegen, und zwar trügerischer Schein, ist das behauptete Zusammentreffen des Hrn. Tyndall mit mir in demselben Gedanken. Doch handelt es sich in dem zwischen mir und Hrn. Tyndall ausgebrochenen Streit keineswegs, wie Referent angiebt, um irgend welche »Priorität«, vielmehr blofs um den Bruch eines Uebereinkommens, gefolgt von unbefugtem Eingriff in fremdes geistiges Eigenthum.

bei dieser Gelegenheit noch hervorzuheben, dafs der von anderer Seite herstammende Parallel-Ausdruck der *Calorescenz*, wie er sprachlich einen Barbarismus bildet und obwohl mit *Fluorescenz* gleich *klingend*, nichtsdestoweniger etymologisch von jenem Worte antilog geformt ist, so auch anderseits nur als ein usurpatorischer Name für ein geistiges Plagiat sich vordrängt.

December 24, 1866.

V. *Ueber die Gränzen der Farben im Spectrum; von Professor Listing in Göttingen.*

Bei der Zerlegung des weifsen Sonnenlichts auf dem Wege der Dispersion mittelst des Prismas, oder auf dem Wege der Diffraction mittelst des Gitters von zahlreichen gleichen Intervallen, hat man meistens das Hauptaugenmerk auf die für Spectraluntersuchungen so wichtigen Fraunhofer'schen Linien gerichtet, und neben der allgemeinen Thatsache, dafs die farbigen Bestandtheile, aus deren Juxtaposition die Spectra der erwähnten Art bestehen, vom rothen bis zum violetten Extrem durch die Farben Orange, Gelb, Grün, Hell- und Dunkelblau verlaufen, die Feststellung der Regionen, welche die genannten Farben einnehmen, allzu sehr aufser Acht gelassen. Der Grund liegt ohne Zweifel hier, wie bei manchen anderen Vorkommnissen ähnlicher Art, in der Continuität des Ueberganges zwischen je zwei Nachbarfarben. So entschieden nämlich auch gewisse leicht nachweisbare Stellen des Spectrums bestimmten Farben angehören, so schwierig ist die Angabe irgend einer Gränze zwischen zwei Farben, weil eigentlich jedem Platze im Spectrum eine eigenthümliche Farbe ebenso zukommt, wie jeder Stelle im Intervall einer Octave ein eigenthümlicher Ton, so dafs theoretisch betrachtet hier wie dort die Anzahl der Abstufungen unendlich ist. Der oftmals mit übermäfsiger

Vorliebe verfolgten Analogie zwischen Tönen und Farben, welche allerdings eine unbestreitbare physikalische Grundlage besitzt, stehen manche meistens noch zu wenig gewürdigte Discongruenzen gegenüber, deren Basis mehr auf der physiologischen und psychologischen als der physikalischen Seite liegen. Es lassen sich leicht zwei einfache Farben angeben, deren Schwingungsdauern im Verhältnisse 3 : 2 stehen (z. B. roth und blau), dafs aber das Auge bei ihrer gleichzeitigen Wahrnehmung einen ähnlichen Eindruck empfinde, wie das Ohr beim Erklingen einer Quinte, dürfte bei einem mit dem physikalischen Connex unbekannten Beobachter mindestens zweifelhaft seyn. Andererseits steht den qualitativ verschiedenen Farben-Eindrücken des Spectrums nichts Analoges in der Reihe der Töne (als solcher und abgesehen von der z. B. verschiedenen Instrumenten zukommenden Verschiedenheit der sogenannten Klangfarbe) zur Seite, wo die Abstufung zwischen Hoch und Tief lediglich als quantitativ oder numerisch erscheint. Gelb, physiologisch genommen, dürfte, wenn man gewisse Anomalien chromatischer Wahrnehmung bei Seite setzt, einer bestimmten keiner Veränderlichkeit unterworfenen und von jedweder Uebereinkunft unabhängigen Art von Farbeneindruck entsprechen, der Ton *a* in der Musik dagegen ist das Ergebnifs einer im Laufe der Zeit nicht unerheblichen Verschiebungen ausgesetzt gewesenen Convention. Ton und Farbe besitzen beide in der Schwingungsdauer ihr physikalisches Characteristicum, ihre physiologischen Effecte aber stehen mit demselben in sehr verschiedenem Zusammenhange. Im akustischen Falle sind es mehr die Verhältnisse als der absolute Werth der Schwingungsdauern der Töne, im optischen mehr der absolute Werth als die Verhältnisse der Schwingungsdauern der Farben, welche die Eindrücke kennzeichnen. Aus diesem Gesichtspunkte betrachtet, mufs es auffallen, dafs während jene Verhältnisse Gegenstand eines seit langer Zeit ausgebildeten Zweiges der Akustik sind, die absoluten Werthe in dem chromatologischen Theil der Optik noch so wenig Erörterung gefunden haben. Wie vage

es mit der chromatischen Bestimmung des Spectrums steht, wird man recht inne, wenn man die seit Fraunhofer von verschiedenen Physikern gemachten Angaben der Farben vergleicht, in welchen die mit *A* bis *H* bezeichneten dunkelen Linien ihren Platz finden. Wenn auch über das Roth bei *B* und über das Blau (Indigo) bei *G* kaum eine Meinungsverschiedenheit vorkommen mag, so sind es doch auffallenderweise die dem helleren Theil des Spectrums angehörigen Linien, namentlich *D*, *E* und *F*, über deren Farben die verschiedensten Angaben vorkommen. Freilich liegt *D* der Gränze zwischen Orange und Gelb, *E* der Gränze zwischen Gelb und Grün, *F* der Gränze zwischen Grün und Blau, sowie *C* der Gränze zwischen Roth und Orange nicht fern, dafs aber *F*, während es schon von Fraunhofer und so von den meisten anderen Autoren als im Anfang des Hellblau befindlich bezeichnet wird, nach Lamé z. B. in der Mitte des Grün stehen soll, zeigt hinreichend, wie weit wir seither von einer sicheren Feststellung der chromatischen Regionen des Spectrums entfernt waren. Die einfachen Farben im Spectrum bilden die Grundlage für viele der wichtigsten chromatischen Thatsachen der physischen Optik, wie die Interferenzen des unpolarisirten und des polarisirten Lichts, so dafs der Versuch einer genaueren Abgränzung der Spectralfarben trotz der schon erwähnten Unbestimmtheit in den Uebergangsregionen kein müfsiger scheinen dürfte.

Zur Ausführung dieser Idee mufs ich vorerst der beiden Endfarben des Spectrums erwähnen, welche wegen der daselbst herrschenden sehr geringen Intensität gemeiniglich der gewohnten Reihe von Roth bis Violett nicht beigefügt werden. Es ist von Brücke[1]) auf die *braune* Farbe am äufsersten rothen Ende, so wie das dem Braun complementäre

1) E. Brücke: Ueber das Wesen der braunen Farbe. Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 461. *Inst. Nr.* 875 *p.* 21. *Phil. Mag. t.* XXXIII, *p.* 281. Vergl. auch den Aufsatz von Brücke: Ueber die Aufeinanderfolge der Farben in den Newton'schen Ringen, Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 582.

Lavendelgrau am äufsersten violetten Ende aufmerksam gemacht, und die Existenz dieser Farben in der Reihe der einfachen Bestandtheile des weifsen Lichtes durch Versuche mittelst der chromatischen Polarisation an dünnen doppeltbrechenden Krystallblättchen (Glimmer) nachgewiesen worden. Ich werde ferner die grofse im allgemeinen blaue Region zwischen Grün und Violett nicht in Hellblau und Dunkelblau abtheilen, sondern wie es bereits von einigen Physikern geschehen, in *Cyan* und *Indigo*, so dafs die Betrachtung sich mit der Farbenreihe: *Braun*, *Roth*, *Orange*, *Gelb*, *Grün*, *Cyan*, *Indigo*, *Lavendel* wird zu beschäftigen haben.

Bekanntlich erscheinen die Glieder dieser Farbenreihe in den beiden schon anfänglich erwähnten Arten des Spectrums, obwohl stets in derselben Aufeinanderfolge, doch in sehr verschiedener Ausdehnung. Im dispersiven (prismatischen) Spectrum (Fig. 1, Taf. V) ordnen sich die Farben nach den ihnen zukommenden Ablenkungen, welche selbst in Folge der Irrationalität der Dispersion von dem dispergirenden Mittel abhängen, im Ganzen aber vom rothen nach dem violetten Theil des Spectrums den Gliedern der Farbenreihe wachsende Ausdehnung geben, so dafs Roth und Orange kurz, Blau und Violett gedehnt erscheinen. Im Diffractionsspectrum (Fig. 3) dagegen ist die Anordnung der Farbenräume eine constante, blofs von der Wellenlänge abhängige[1]), weshalb man dieses Spectrum passend das *normale* genannt hat. In ihm erscheinen umgekehrt die tiefen Farben (Roth, Orange etc.) gedehnt, die hohen wie Cyan, Indigo etc. verkürzt. Die von Fraunhofer getroffene Auswahl der von ihm mit *A* bis *H* bezeichneten Streifen im Spectrum des Sonnenlichts ist unverkennbar auf möglichste Gleichförmigkeit der Stellung in diesem Normalspectrum mehr als in dem prismatischen gerichtet gewesen. Auch

1) Diese constante Vertheilung der Farbenräume im Normalspectrum ist indefs nur für den Gränzfall gültig und auf ihn zu beziehen, wo die Diffractionswinkel so klein sind, dafs ihre Vertauschung gegen ihre Sinus statthaft ist.

fällt die Stelle der gröfsten Helligkeit (im Gelb zwischen *D* und *E*) im prismatischen Spectrum entschieden dem rothen Ende näher als dem violetten, etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ der ganzen Länge vom rothen Ende ab, im Normalspectrum dagegen fast in die Mitte. Der Abfall der Intensitäts-Curve erscheint daher im prismatischen Spectrum ungleichförmig, nach der rothen Seite steil, nach der violetten flach, im Normalspectrum nach beiden Seiten fast gleich und symmetrisch, wobei aber die eine Seite von Roth, Orange und der Hälfte des Gelb, die andere Seite von der zweiten Hälfte des Gelb, von Grün, Cyan, Indigo und Violett eingenommen wird.

Ich habe seit geraumer Zeit bei öfteren Gelegenheiten nicht nur nach eigenen Schätzungen, sondern auch nach denen Anderer sowohl im prismatischen als im normalen Spectrum die plausibelsten Oerter des Uebergangs einer Farbe in die andere, sowie die den einzelnen Farbengliedern zukommende Mitte zu bestimmen gesucht. Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs hierbei die Fraunhofer'schen Linien als die sicheren Vergleichsörter gebraucht werden. Diese Bestimmungen nun, zunächst in Werthen der Wellenlänge evaluirt, führten mit einer durch Wiederholung wachsenden Approximation zu dem unerwarteten Resultat, dafs die Reciproca der Schwingungsdauer, oder die Tonzahlen im akustischen Sinne des Wortes, *für die Farbenscala eine arithmetische Progression bilden*. Während Roth in etwa 440 Billion Oscillationen pro Zeitsecunde besteht, kommt den darauf folgenden Farben eine um je etwa 48 Billionen gröfsere Anzahl zu. Es darf als ein physiologisch-chromatisches Gesetz betrachtet werden, dafs die Differenz (vorbehaltlich der weiterhin vorzunehmenden genaueren numerischen Bestimmung) von etwa 48 Billionen in der Schwingungsfrequenz für unser Sinnesorgan einen Uebergang von einer Farbe zur Nachbarfarbe der vorerwähnten Farbenreihe bedingt. Zugleich ergiebt sich für die beiden äufsersten Endfarben Braun und Lavendel, wenn wir das eben gefundene Gesetz auf sie anwenden, mit grofser Annäherung das

Verhältnifs der Octave, oder Frequenzzahlen im Verhältnifs 1 : 2.

Das gewonnene Princip zur Feststellung der einfachen Farben läfst sich also so aussprechen.

»Die Farbenreihe Braun, Roth, Orange, Gelb, Grün, Cyan, Indigo, Lavendel findet ihren physischen Ausdruck in einer die Schwingungsfrequenz darstellenden arithmetischen Reihe von 8 Zahlen, wo die letzte das Zweifache der ersten ist.«

Gehen wir nun an die numerische Ausführung, so ist klar, dafs es sich unter Zugrundelegung der Reihe 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, wo 16 Braun, 18 Roth, 20 Orange, 22 Gelb, 24 Grün, 26 Cyan, 28 Indigo, 30 Violett, 32 Lavendel entspricht, die Gränzen zwischen zwei Farben durch die entsprechende zwischenfallende ungrade Zahl, so wie die äufsersten Extreme von Braun einerseits und Lavendel andrerseits resp. durch 15 und 33 ausgedrückt werden, nur um die absolute Geltung der Differenz der Glieder dieser arithmetischen Progression, d. h. um die Ermittelung des constanten Factors handelt, mit welchem die Zahlen von 15 bis 33 multiplicirt die absoluten Frequenzzahlen aller einzelnen Stellen im Spectrum ergeben.

Setzen wir nach den neuesten Ermittelungen von Airy die Sonnenparallaxe = 8″ 943, den Halbmesser des Erdäquators = 3962,822 engl. Meilen, die halbe grofse Axe der Erdbahn = 91 400000 engl. Meilen und die Zeit, welche das Licht im Vacuum gebraucht, diese letztere Entfernung zurückzulegen, = 493 Secunden, so ergiebt sich die Geschwindigkeit ω des Lichts im Vacuo = 298 360000 Meter. Die Oscillationsfrequenz n für jede Lichtsorte im Spectrum aber hängt mit ihrer Wellenlänge λ durch die einfache Relation $n\lambda = \omega$ zusammen, wonach man die Frequenz- oder Tonzahl n eines gegebenen farbigen Strahles aus einer gemessenen Wellenlänge λ findet mittelst Division der Zahl 298 360000 durch die in Metern ausgedrückte Wellenlänge λ.

Aus den neuesten Messungen Ångström's[1]) der Werthe von λ für die Fraunhofer'schen Linien erhalten wir, nach vorgängiger Reduction des Hundertmilliontel des Pariser Zolles auf Milliontel des Millimeters, sowie durch Reduction auf das Vacuum und durch Hinzuziehung einiger Werthe aus den Bestimmungen von Helmholtz und Esselbach[2]) folgende Zahlen, wo λ in Milliontheilen des Millimeters und n in Billionen (pro Zeitsecunde) ausgedrückt ist.

	λ	n
Extrem	812	367
A	761,5	391,8
a	722,2	413,1
B	687,7	333,9
C	657,0	454,1
D	589,9	505,8
E	527,5	565,6
F	486,7	613,1
G	431,2	692,0
H	397,3	751,0
H'	393,7	757,9
M	365,8	815,6
R	309,2	964,9

Bei $\lambda = 812$ setzt Helmholtz das äufserste durch sorgfältige Vorkehrungen sichtbare Extrem der rothen Seite des Spectrums. Die Region von *M* bis *R* am andern Ende, welche ganz aufserhalb des direct sichtbaren Spectrums fällt und hier nicht weiter in Betracht kommt, ist nur auf dem Wege der Fluorescenz nachweisbar und hier zur vollständigeren Uebersicht hinzugefügt.

Zur Ermittelung des halben Farbenintervalls c, welches der Einheit in der obigen Reihe von 16 bis 32 entspricht, stellen wir nun in Form von Bedingungen folgende Anforderungen an die Vertheilung der Farbenregionen und ihrer Gränzen im Spectrum.

1) *Phil. Mag.* 1865, *Jun. Suppl. No.* 199.
2) Berliner Monatsber. 1855, Dec., S. 757.

1) Braun fällt nahezu auf *A*,

2) Roth fällt nahezu auf *B*,

3) Orange fällt nahezu mitten zwischen *C* und *D*,

4) die rothe Gränze von Orange und die grüne Gränze von Gelb liegen symmetrisch gegen *C* und *E*,

5) Gelb, hellste Stelle, fällt zwischen $\lambda = 555$ und 560,

6) die braune Gränze von Roth und die Lavendelgränze von Violett liegen symmetrisch gegen *a* und *H'*,

7) die Gränze zwischen Cyan und Indigo fällt nahezu mitten zwischen *F* und *G*,

8) die Lavendelgränze von Violett fällt zwischen *H* und *H'*.

Diese Bedingungen sind nicht unmittelbare Ergebnisse von Beobachtungen, sondern Feststellungen, in welchen sich zahlreiche voraufgegangene Schätzungen, deren vorhin erwähnt worden, mit möglichster Annäherung darstellen lassen. Die Effectuirung dieser 8 Bedingungen führt auf folgende Bestimmungen von *c*:

1.	$c = \frac{1}{16} \cdot 391{,}8 = 24{,}487$	$+ 0{,}225$
2.	$c = \frac{1}{15} \cdot 433{,}9 = 24{,}106$	$- 0{,}156$
3.	$c = \frac{1}{20} \cdot 480 = 24{,}000$	$- 0{,}262$
4.	$c = \frac{1}{21} \cdot 509{,}9 = 24{,}281$	$+ 0{,}019$
5.	$c = \frac{1}{22} \cdot 535{,}2 = 24{,}327$	$+ 0{,}065$
6.	$c = \frac{1}{24} \cdot 585{,}5 = 24{,}386$	$+ 0{,}124$
7.	$c = \frac{1}{27} \cdot 652{,}6 = 24{,}170$	$- 0{,}092$
8.	$c = \frac{1}{31} \cdot 754{,}5 = 24{,}339$	$+ 0{,}077$

Das Mittel aus diesen acht Werthen für *c* giebt

$$c = 24{,}262$$

oder das Farbenintervall $2c \doteq 48$ Billionen 524000 Millionen Schwingungen pro Zeitsecunde. In der letzten Columne ist die Abweichung ε der einzelnen Werthe von dem Mittel angegeben. Die mittlere Abweichung — nach der Vorschrift

$$\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon\varepsilon}{7}}$$

berechnet — ergiebt sich $= \pm 0{,}159$ für eine einzelne der obigen acht Feststellungen. Die *mittlere* zu befürchtende

Unsicherheit des Resultates 24,262 als Werthes für die halbe Farbenstufe ergiebt sich $= \pm 0{,}056$ und somit die *wahrscheinliche* Unsicherheit $= \pm 0{,}038$. Die Einheit bedeutet hierbei Billionen und trotzdem dafs diese wahrscheinliche Unsicherheit 38000 Millionen beträgt, so ist dieselbe doch überraschend klein, d. h. die Sicherheit eine unerwartet grofse, wenn man erwägt, dafs z. B. für die beiden dunkeln, einander sehr nahe liegenden Linien, woraus *D* im Spectrum besteht, der Unterschied in der Oscillationszahl 0,6 Billionen beträgt. Die wahrscheinliche Unsicherheit im Betrag der ganzen Farbenstufe $2c = 48{,}524$ beträgt also weniger als den siebenten Theil des kleinen Intervalls der beiden Linien von *D*.

Durch Vervielfachung von c mittelst der Zahlen 15, 16, 17 usw. bis 33 und Berechnung der den so erhaltenen Werthen von n entsprechenden Wellenlängen λ erhalten wir nun folgende

berechnete Farbenscala des Spectrums.

	λ	n
Gränze	819,8	369,9
Braun	768,6	388,2
Gränze	723,4	412,5
Roth	683,2	436,7
Gränze	647,2	461,0
Orange	614,9	485,2
Gränze	585,6	509,5
Gelb	559,0	533,8
Gränze	534,7	558,0
Grün	512,4	582,3
Gränze	491,9	606,6
Cyan	473,0	630,8
Gränze	455,5	655,1
Indigo	439,2	679,3
Gränze	424,0	703,6
Violett	409,9	727,9
Gränze	396,7	752,1
Lavendel	384,3	776,4
Gränze	372,6	800,6

Die Verification unserer acht Bedingungen wird uns nun einen Blick auf die Sicherheit in der Feststellung der Farben und ihrer Gränzen im Spectrum gestatten. Man findet nämlich:

1. Braun fällt auf 388,2, *A* auf 391,8, also Differenz $\Delta = +3{,}7$.

2. Roth fällt auf 436,7, *B* auf 433,9, also $\Delta = -2{,}8$.

3. Orange liegt bei 485,2, die Mitte zwischen *C* und *D* bei 480, also $\Delta = -5{,}2$.

4. Die rothe Gränze von Orange fällt auf 461,0, die grüne Gränze von Gelb auf 558,6. *C* liegt bei 454,1, *E* bei 565,6, also $\Delta = 509{,}9 - 509{,}5 = +0{,}4$.

5. Die Mitte von Gelb liegt bei 533,8, die Mitte von $\lambda = 555$, und $= 560$ fällt auf 557,5, welchem Werthe von λ der Werth $n = 535{,}2$ entspricht. Also $\Delta = +1{,}4$.

6. Die braune Gränze von Roth liegt bei 412,5, die Lavendelgränze von Violett bei 752,1. Die Fraunhofer'sche Gruppe *a* liegt bei 413,1, *H'* bei 757,9. Also $\Delta = 585{,}5 - 582{,}3 = +3{,}2$.

7. Die Gränze zwischen Cyan und Indigo liegt bei 655,1, die Mitte zwischen *F* und *G* bei 652,6, also $\Delta = -2{,}5$.

8. Die Lavendelgränze von Violett fällt auf 752,1, die Mitte zwischen *H* und *H'* auf 754,5, also $\Delta = +2{,}4$.

Die gefundenen Abweichungen von Δ sind also:

1. $+3{,}7$
2. $-2{,}8$
3. $-5{,}2$
4. $+0{,}4$
5. $+1{,}4$
6. $+3{,}2$
7. $-2{,}5$
8. $+2{,}4$.

Die Quadratwurzel aus der durch 8 dividirten Summe der Quadrate dieser Abweichungen ergiebt die mittlere Unsicherheit für die einzelnen der acht Feststellungen $= \pm 3{,}020$ und die mittlere Unsicherheit in der Fixirung der Farben

und ihrer Gränzen durch die Gesammtheit aller 8 Bedingungen $= \pm 1{,}068$, und somit also die *wahrscheinliche Unsicherheit* in den Werthen von s unserer Farbenscala $= \pm 0{,}751$, etwa $1\frac{1}{2}$mal so grofs als das Intervall der beiden Linien *D*.

Das Gesetz der neun Zahlen 8, 9, 10 bis 16 für die Oscillationsfrequenzen der einfachen Farben im weifsen Lichte, wo der Einheit der absolute Werth $48524 . 10^9$ zukommt, mag im Vorstehenden seine hinreichende Begründung gefunden haben.

Es könnte überflüssig erscheinen, zumal nach der verdienstlichen Kritik von Drobisch[1]), bei dieser Gelegenheit noch einmal auf die Newton'sche Formel zur Abgränzung der Farben im Spectrum zurückzukommen, welche, obschon besonders von Biot noch geraume Zeit vor der Vergessenheit geschützt, gegenwärtig so gut wie keine Beachtung mehr findet. Wohl aber mufs des aus der Untersuchung von Drobisch hervorgegangenen Resultates hier Erwähnung geschehen, dafs die von Fresnel herrührenden, in zahlreichen Schriften wiederholten Angaben über die Vertheilung der Farben im Spectrum nicht, wie es meistens geglaubt worden ist, Ergebnisse eigener vollständiger Messungen unter Anwendung des nach ihm benannten Interferenzversuches, sondern wesentlich nur Rechnungsresultate sind, denen eben die Newton'sche Formel zum Grunde liegt. Zu einer Zeit, ehe die Fraunhofer'schen Linien und das Normalspectrum bekannt waren, wurde bekanntlich von Newton auf Grund mehrfacher Schätzungen eines Andern[2]) das, was wir heute die Wellenlänge nennen, für die Gränzen der sieben einfachen Farben des prismatischen Spectrums den Cubikwurzeln aus den Quadraten einer Reihe von Zahlen proportional gesetzt, welche einer Art diatonischer Moll-Tonleiter entsprechen. Die Tonleiter entspringt aus der

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXVIII, S. 519.

2) Newton sagt: »*whilst an Assistant, whose Eyes for distinguishing Colours were more critical than mine.*« Clarke übersetzt: »*jussi ut amicus qui interfuit et cujus oculi coloribus discernendis acriores quam mei essent, notaret*« cet. *Optice Lib. I. Pars II, Propos. III, Exp. VII.*

natürlichen Dur-Scala durch Verschiebung des dritten und siebenten Tons mittelst Vertauschung ihrer Nachbarintervalle, und heifst

$$1, \tfrac{8}{9}, \tfrac{5}{6}, \tfrac{8}{7}, \tfrac{3}{4}, \tfrac{8}{9}, \tfrac{9}{16}, \tfrac{1}{2}.$$

Die aus der Potenzirung mit dem Exponenten $\frac{3}{5}$ entspringenden Werthe stellt Newton in den Zahlen

10000, 9243, 8855, 8255, 6631, 7114, 6814, 6300

dar[1]) und diese sind es, aus welchen durch Hinzunahme der Newton'schen Messung der Länge einer Anwandlung (Viertelwellenlänge) für Licht von der Gränze zwischen Orange und Gelb von Biot die Anwandelungen für die sämmtlichen Gränzstellen der Farbenscala berechnet worden sind. Diese in englischen Zollen gegebenen Werthe von Biot aber geben durch Reduction auf Millimeter genau die bekannten Fresnel'schen Zahlen. Unter Beibehaltung der von Newton zum Grunde gelegten musikalischen Intervalle würden sich, wie Drobisch gezeigt hat, die auffallendsten Unzuträglichkeiten dieser Newton-Fresnel'schen Zahlen, nämlich dafs *B* und *C* aufserhalb der rothen, *H* aufserhalb der violetten Gränze des Spectrums und *G* in die violette Region fallen, durch Anwendung des Exponenten $\frac{6}{7}$ statt des $\frac{3}{5}$ beseitigen lassen, ohne jedoch eine leidliche Annäherung an die von uns ermittelten Werthe zu erzielen, wodurch eben die Unhaltbarkeit der Newton'schen Regel evident wird.

Die Zusammenstellung der drei Zahlenreihen, der Newton-Fresnel'schen (N. F.), der verbesserten von Drobisch (D.) und der unsrigen (L.) in Werthen von λ wird die Vergleichung erleichtern.

	(N. F.)	(D.)	(L.)
Aeufserstes Roth	645	688,1	723,4
Gränze von Roth und Orange . .	596	622,0	647,2
Gränze von Orange und Gelb . .	571	588,6	585,6
Gränze von Gelb und Grün . .	532	537,7	534,7
Gränze von Grün und Blau . .	492	486,1	491,9
Gränze von Blau und Indigo . .	459	446,2	455,5
Gränze von Indigo und Violett . .	439	420,1	424,1
Aeufserstes Violett	406	379,8	396,7

1) von *denen die zweite* 9245 heifsen müfste.

Die Zahlen Herschel's[1]) sind von Young[2]) entnommen, der dieselben gleichfalls aus Newton's Angaben ableitet, durch einen Fehler in der Ableitungsrechnung aber zu Werthen für die Farbengränzen gelangt, die von den Fresnel'schen verschieden, nicht mindere Widersprüche mit den Plätzen der Fraunhofer'schen Linien enthalten.

Es mag noch erwähnt werden, dafs die von Newton gegebene Tafel für die Dicke farbengebender Schichten von Luft, Wasser und Glas, auf demselben Algorithmus beruht, und somit die Farben der sogenannten Newton'schen Scala, welche bei allen Interferenzerscheinungen eine so wichtige Rolle spielt, einer neuen Berechnung bedürfen, was jedoch einer andern Gelegenheit vorbehalten bleiben mufs.

Zum Schlusse mögen noch einige allgemeinere Bemerkungen hier Platz finden, zu welchen das oben aufgestellte chromatische Gesetz Veranlassung giebt.

Die Reihe der Spectralfarben von Braun durch Roth, Orange usw. bis Violett und Lavendelgrau, bildet mit ihren Frequenzzahlen n eine arithmetische Reihe, deren constante Differenz = 48,524 ist. Eine Reihe von Tönen, deren Frequenzzahlen eine arithmetische Reihe bilden, würde zum grofsen Theil dissonirende, in keiner musikalischen Scala auffindbare Glieder enthalten. Eine Reihe von Tönen durch gleiche Stufen fortschreitend ist nur durch eine geometrische Progression ihrer Frequenzzahlen, wo also nicht die Differenz, sondern das Verhältnifs der Nachbarglieder constant ist, darstellbar. Da nun aber die Schwingungsdauer, sowie die Wellenlänge dem Reciprok der Frequenzzahl n proportional ist, so bildet in der Tonscala λ sowohl als n eine geometrische Reihe, in der Farbenscala dagegen n eine arithmetische, λ eine sogenannte *harmonische* Reihe, welche Benennung indefs keinen unmittelbaren Zusammenhang mit akustischen Verhältnissen involvirt, sondern sich nur auf eine Folge von Zahlen bezieht, deren Reciproca eine arithmetische Progression bilden. Diese, wie mir scheint, sehr vitale Dis-

1) *On light pag.* 458 — in Schmidt's Uebersetzung S. 307.
2) *Phil. Tr.* 1802.

congruenz zwischen Ton- und Farbenscala läfst sich kurz so ausdrücken: *in der* (chromatischen gleichschwebenden) *Tonleiter schreiten die Logarithmen der Töne, in der Farbenscala die Farben selbst arithmetisch fort.*

Im prismatischen Spectrum erscheinen die Farbenräume von Roth bis Violett wachsend, im normalen abnehmend. Der Gedanke liegt nahe ein Spectrum mit *gleichen* Farbenräumen darzustellen, welches also seinem geometrischen Habitus nach zwischen dem dispersiven und dem normalen stehen würde. In diesem *idealen* Spectrum bilden die Frequenzzahlen n den Mafsstab, während die Wellenlängen λ in harmonischer Progression abnehmen. Im Normalspectrum bilden die arithmetisch abnehmenden Wellenlängen λ den Mafsstab.

In der angefügten Taf. V stellt Fig. 1 das *dispersive* Spectrum (nach Fraunhofer's Zeichnung), Fig. 2 das *ideale* gleichstufige und Fig. 3 das *normale* Spectrum mit gleichförmig abnehmenden Wellenlängen und harmonisch zunehmenden Frequenzzahlen dar. Ueber jedem Spectrum ist die Intensitätscurve in punktirter Linie angegeben.

VI. *Ueber die Fortpflanzung der Elektricität in elastischen Flüssigkeiten, besonders über die Schichtung des Lichts bei dieser Fortpflanzung;* von *A. de la Rive.*

(Schlufs von S. 463).

3. Eigenthümliche Erscheinungen, welche die verschiedenen Theile der geschichteten elektrischen Entladung darbieten.

Die von der Elektricität durchflossene Gassäule besteht, wie schon gesagt, wenn sie auf einen gewissen Grad von Verdünnung gebracht worden, aus abwechselnd verdünnten und verdichteten Schichten mit einem verdünnten dunklen Raum in der Nähe der negativen Elektrode. Diejenigen

Theile der verdünnten Säule werde dem Durchgange der Elektricität weniger Widerstand leisten müssen und es werden, während die Platinscheiben, wenigstens theilweise, verbrannt werden müssen, selbst wenn sie dem zur Verbrennung des Drahtes nöthigen Strome widerstehen.

Es muss hier ein dem erhaltenen analoger Versuch angeführt werden, wo der Widerstand, welchen man in die Kette der Voltaischen Batterie eine Leitung bestehend aus abwechselnden Platin- und Silberdrähten von gleicher Länge und gleichem Durchmesser einschaltet, obgleich beide denselben Strom leiten würden, wenn sie einzeln wären, dennoch bedeutend ist, während die besser leitenden Silberdrähte kalt und ganz bleiben.

Um zu beweisen, dass der dünnste gebliebene Raum in der verbrannten Säule wirklich dem Durchgange der Elektricität weniger Widerstand leistet als der leuchtende Theil des Bogens, nehme ich zwei kleine Platinscheiben von 7 Millimeter Durchmesser, befestige eine jede an einem Punkte ihres Umfanges an einem Platindrahte, der von einer Glasröhre umgeben war, so dass sich die beiden Scheiben in einem Abstande von 3 Centimeter einander parallel halten. Die beiden Scheiben waren nun mit einander verbunden, jedoch sorgfältig darauf gesehen, dass sie nur durch die erwähnten Drähte in elektrischer Verbindung standen. Die freien Enden der beiden Platindrähte verband man mit denen des Drahtes eines Galvanometers verbunden waren. Dieser Apparat wurde nun so angebracht, dass die beiden Platinscheiben, die gerade hinreichende Stärke des elektrischen Stromes zu schwächen, mit sich mit ihren Mittelpunkten in der Axe dieser Säule befanden. Sie dienten also als Sonden um einen Theil des Stromes abzuzweigen und die Intensität dieses abgezweigten Theils, welcher um so geringer ausfällt, als die Leitungsfähigkeit des Ableitungs-Intervalls grösser ist, wird gemessen durch die Ablenkung der Nadel des Galvanometers, welches mit den freien Enden der an den Scheiben befestigten Platindrähte verbunden ist. Die Drähte sind, wie schon gesagt, auf ihrem Wege durch den

Recipienten, welcher das verdünnte Gas enthält, von Glasröhren umgeben, damit sie wohl isolirt bleiben und alleinig die Scheiben mit der die Entladungen durchlassenden gasigen Substanz in Berührung kommen. Nun braucht man blofs die Richtung dieser Entladungen umzukehren, um die Sonden, ohne sie zu verschieben, entweder in den dunklen Raum an der negativen Elektrode oder in den leuchtenden Raum an der positiven Elektrode zu versetzen. Der Apparat war übrigens so vorgerichtet, dafs man die Sonden auch in andere Portionen der Entladung einführen konnte. Fügen wir hinzu, dafs die Elektroden, zwischen denen die Entladung stattfand, zwei Platinscheiben, jede von 5 Centm. Durchmesser waren und einander parallel standen, winkelrecht auf der Axe der Entladung, wie die Sonden, und in einem Abstand, der sich von 50 bis 30 Centm. verändern liefs.

Hier die Resultate einiger Versuche mit Stickgas und mit Wasserstoff.

Druck des Gases	Intensität des abgezweigten Stroms: Sonden dicht an der positiven Elektrode	Sonden dicht an der negativen Elektrode
	Stickgas und atmosphärische Luft.	
6mm	70°	18°
4	40	8
2	18	3
	Wasserstoff.	
15mm	90°	90
6	82	65
4	52	2
2	35	0.

Aus diesen Tafeln ersieht man, dafs die Intensität des abgezweigten Stromes mit dem Drucke abnimmt, obwohl die des durchgelassenen Stroms zunimmt, ein Beweis von der Schnelligkeit, mit welcher der Widerstand des Gases abnimmt in dem Maafse, als man es mehr verdünnt. Allein zu gleicher Zeit ist die Abnahme des abgezweigten Stroms und folglich die des Widerstands sehr viel gröfser, wenn

die Sonden in dem dunklen Raum an der negativen Elektrode stehen, als wenn sie sich in dem hellen Theil an der positiven Elektrode befinden. So ist es beim *Wasserstoff* unter 2 Mllm. Druck unmöglich das Geringste von einem aus dem dunklen Raum abgezweigten Strom wahrzunehmen, während der Zweigstrom in dem leuchtenden Theil noch 35° ist. Unter 15 Mllm. Druck ist derselben in der Nähe beider Elektroden gleich 90°, allein dann hat sich noch kein dunkler Raum gebildet, und folglich ist der Dichtigkeitszustand des Gases gleich an beiden Enden der Röhre. Auch im *Stickstoff* bei 2 Mllm. Druck ist der Widerstand des dunklen Raumes sehr gering, weil der Zweigstrom nur 3° beträgt, während der aus dem hellen Raum 18° ist; allein der Unterschied zwischen den beiden Zweigströmen ist kleiner als im Wasserstoff. Dieser Unterschied entspringt daraus, daſs beim Wasserstoff, weil er ein viel besseres Leitungsvermögen als der Stickstoff besitzt, die absolute Intensität der Entladung gröſser ist, was erklärt, warum man im hellen Theil 35° hat, andrerseits der abgezweigte Theil geringer dort seyn muſs, wo die Verdünnung noch die Leitungsfähigkeit des Gases erhöht, was bewirkt, daſs man im dunklen Raum 0° statt 3° hat.

Bemerken wir, daſs alle diese Resultate, welche den ungleichen Widerstand der verschiedenen Theile einer selben Gassäule gegen die Fortpflanzung der Elektricität erweisen, wohl vergleichbar mit einander sind, weil diese verschieden leitenden Theile successiv von einem selben elektrischen Erguſs (*jet électrique*) durchströmt werden.

Bringt man die Sonden in einen Theil des Ergusses, der um $\frac{1}{3}$ des Abstandes von der einen Elektrode und folglich um $\frac{2}{3}$ von der anderen entfernt ist, so hat man unter 2 Mllm. Druck in *Luft* und *Stickgas* einen abgezweigten Strom von der Intensität 8°, wenn die negative Elektrode die den Sonden nähere ist, und einen von 12°, wenn es die positive ist. Im *Wasserstoff* hat man 20° und 36°. Die Leitungsfähigkeit der Gassäule nimmt also allmählich ab vom dunk-

len Raum, wo sie ein Maximum ist, bis in die Nähe der positiven Elektrode, wo sie ihr Minimum hat.

Bringt man die Sonden immer in denselben Theil des Ergusses, so wird man in der Intensität des abgezweigten Stroms einen ziemlich genauen Grad des Widerstandes verschiedener Gase unter verschiedenen Druckgraden haben, sobald man mittelst eines Rheostats dem Hauptstrom allemal dieselbe absolute Kraft ertheilt. Diese Untersuchung beschäftigt mich noch, ist aber noch nicht vollendet.

Wir sehen also, dafs der dunkle Raum in der Nähe der negativen Elektrode dem Durchgang des Stroms viel weniger Widerstand leistet als der leuchtende Theil in der Nähe der positiven. Daraus, dafs der weniger leitende Theil der Gassäule leuchtender ist als der besser leitende fast dunkle, folgt dann, dafs die Temperatur höher seyn mufs als die des letzteren. Und diefs bestätigt der Versuch vollkommen.

Zwei Quecksilber-Thermometer mit cylindrischem Behälter wurden im Innern einer Röhre von 16 Centm. Länge und 4 Centm. Durchmesser angebracht, respective ein Centimeter von jeder der Elektroden entfernt, hinreichend, wie man sich überzeugte, um den erkältenden oder erwärmenden Einflufs dieser Elektroden zu vernichten. Er würde viel mehr erkältend gewesen seyn, wie sich nachweisen liefs, als man sie dem Behälter der Thermometer mehr näherte; was in Betracht ihrer Dimensionen nicht überraschend ist (da die massiven Metallkugeln ein Centimeter im Durchmesser hielten.)

Beim Hindurchleiten der elektrischen Entladung durch verdünnten Stickstoff oder Wasserstoff gewahrte man bald einen grofsen Unterschied zwischen dem Stande des Thermometers im dunklen Raum an der negativen Elektrode und dem im leuchtenden Theil an der positiven Elektrode. Diese Unterschiede behielten zwischen Drucken von 1 bis 10 Mllm fast dasselbe Verhältnifs, selbst dann, wenn die absoluten Temperaturen, mit denen man sie nicht verwechseln mufs, mit dem Druck und der Natur des Gases sich verän-

derten. Selbst wenn an der negativen Elektrode kein dunkler Raum sichtbar war, stieg dort das Thermometer weniger als an der positiven, was beweist, dafs dort das Gas noch verdünnter und leitender war. Der Temperatur-Unterschied wäre also ein noch empfindlicheres Kriterium als der Helligkeits-Unterschied für den mehr oder weniger grofsen elektrischen Widerstand in den verschiedenen Theilen der Gassäule. Die absolute Temperatur ist bei allen Graden der Verdünnung gemeiniglich geringer in Wasserstoff als in Stickstoff oder der atmosphärischen Luft, welche beide dem Durchgang der Elektricität mehr Widerstand leisten.

Der Unterschied zwischen den beiden Thermometern war in Wasserstoff niemals so grofs als in Stickgas und der atmosphärischen Luft. So war er aufs Höchste 4°,5[1]) im *Wasserstoff* von 9 bis 12 Mllm Druck; in zwei Minuten stieg das Thermometer an der negativen Elektrode von 21° auf 28° und an der positiven von 21° auf 31°. Im Stickgas war der gröfste Unterschied 5° R. unter 5 Mllm. Druck (das negative Thermometer stieg von 20° auf 24°, das positive von 20° auf 29°). In *atmosphärischer Luft* betrug der Maximal-Unterschied 6° bei 6 Mllm. Druck (das negative Thermometer stieg von 18° auf 26°, das positive von 18° auf 32°).

Unter 20 Mllm. Druck war der Unterschied im *Wasserstoff* nur 2°,5 (positives Thermometer von 21 auf 28°,5, negatives von 21° auf 26°), im *Stickgas* nur einen halben Grad (negatives Therm. von 20° auf 25°; positives von 20° auf 25°,5), in *atmosphärischer Luft* war er Null, beide Thermometer stiegen gleichmäfsig von 19° auf 28°. Wenn die Thermometer keinen oder einen sehr schwachen Unterschied zeigten, hatte die leuchtende Entladung in ihrer ganzen Erstreckung ein gleichförmiges Ansehen.

1) Die Grade sind sämmtlich Réaumur'sche.

Tabellarische Uebersicht einiger Versuche, deren jeder zwei Minuten dauerte.

Druck	Steigen des Thermometers des positiven	des negativen	Unterschied
	Atmosphärische Luft.		
2mm	von 16° auf 25°	von 16° auf 21°	4°
4	» 18 » 31	» 18 » 25,5	5,5
6	» 18 » 32	» 18 » 26	6
8	» 18 » 31	» 18 » 27,5	3,5
10	» 18 » 31	» 18 » 28	3
15	» 18,5 » 31	» 18,5 » 29	2
20	» 19 » 28	» 19 » 28	0
	Stickstoff.		
2mm	von 19° auf 24°	von 19° auf 22°	2°
4	» 20,5 » 28	» 20,5 » 25	3
6	» 20 » 29	» 20 » 24	5
8	» 20 » 31,5	» 20 » 27	4,5
9	» 20 » 31	» 20 » 27	4
15	» 21 » 30	» 21 » 27	3
20	» 20 » 25,5	» 20 » 25	0,5
	Wasserstoff.		
2mm	von 21° auf 27°	von 21° auf 25°	2°
5	» 20 » 28,5	» 20 » 25,5	3
6	» 21 » 29	» 20 » 25,5	3,5
9	» 21 » 31	» 20 » 26,5	4,5
15	» 21 » 30	» 21 » 26	4
20	» 21 » 28	» 21 » 26	2,5
30	» 21 » 25	» 21 » 23,5	1,5

Bei folgendem Versuch wurde die Entladung länger als zwei Minuten durch atmosphärische Luft von 5 Mllm. Druck geleitet:

Dauer des Durchgangs	Thermometer positives	negatives	Unterschied
2 Minut.	von 18° auf 31°	von 18° auf 26°	5°
4 »	» 18 » 37	» 18 » 30,5	6,5
6 »	» 18 » 40	» 18 » 30,2	8
8 »	» 18 » 42	» 18 » 33	9
10 »	» 18 » 43	» 18 » 34	9

In dem Maafse als die Dauer des Versuches wächst und die absolute Temperatur steigt, werden die Unterschiede zwischen den Angaben beider Thermometer verhältnifsmäfsig geringer; die Angaben beider Thermometer nähern sich immer mehr und werden nach Verlauf einer gewissen Zeit einander gleich.

Wasserstoff und *Stickstoff* geben dieselben Resultate.

Die in den vorstehenden Tafeln gegebenen Zahlen für die Temperaturen dürfen nicht als vollkommen genau betrachtet werden; sie schwanken nämlich in ihrem absoluten Werth mit der Intensität der elektrischen Entladung, allein sie sind hinreichend constant und genau, um zu beweisen:

1) dafs die Fortpflanzung der Elektricität in verdünnten Gasen von einer merklichen Temperatur-Erhöhung begleitet ist;

2) dafs diese Erhöhung merklich geringer ist in der Nähe der negativen Elektrode als in der Nähe der positiven, sobald die Gase so verdünnt sind, dafs die Entladung leicht von statten geht und das elektrische Licht geschichtet ist.

3) dafs die absoluten Temperatur-Erhöhungen an beiden Elektroden und die Unterschiede derselben mit der Dichte und Natur der Gase variiren[1]).

1) Man mufs die hier beschriebenen Versuche nicht verwechseln mit denen, welche über die Temperatur der die elektrischen Entladungen in die Gase einführenden Elektroden angestellt sind. Hr. Gassiot, welcher besonders die letzteren Phänomene studirte, hat gezeigt, dafs sie abhängen von den Dimensionen der Elektroden, von der Natur und von der mehr oder weniger grofsen Continuität der Entladungen, von Umständen, welche bewirken, dafs sich bald die positive, bald die negative Elektrode stärker erwärmt. Aus seinen zahlreichen Versuchen schliefst er, dafs die Wärme-Entwicklung sowohl an der positiven, als an der negativen Elektrode lediglich herrührt von dem Widerstande, welchen die Fortpflanzung der Elektricität an der einen oder der andern dieser beiden Portionen der elektrischen Kette antrifft. — Meine Versuche wurden mit zwei Elektroden von zu beträchtlichen Dimensionen angestellt (Kupferkugeln von anderthalb Centimeter Durchmesser) als dafs sie sich erhitzen konnten; die mehr oder weniger erhöhten Temperaturen, welche beobachtet wurden, gehören den verschiedenen Portionen der verdünnten Gassäule an, welche der von den Elektroden ausgehende elektrische Erregs durchdrang.

Eine Thatsache, welche die leuchtende und wärmende Kraft der Elektricität recht schlagend erweist, ist die, dafs sie den Wasserstoff unter einem Druck von 1,5 Mllm., wo ein Cubikcentimeter desselben kaum $\frac{1}{5000}$ Milligramm wiegt, noch leuchtend und warm macht[2]).

Wenn man eine so zarte Substanz wie Wasserstoff unter einem Druck von 1 bis 2 Mllm. noch leuchtend werden sieht durch den Einfluſs der Elektricität, so ist es unmöglich nicht an die ebenfalls zarte und leuchtende Substanz zu denken, welche die Nebelflecke und Kometen constituirt.

Diese Analogie wird noch schlagender, wenn man die leuchtenden Nebel untersucht, welche entstehen im Moment, da man in die Röhre, welche den von der Elektricität durchströmten Wasserstoff enthält, ein wenig dieses Gases hineinläſst, wie ich in §. 2 gezeigt habe, und welche auch in dem dunklen Raum erscheinen, wenn man einen gewissen Grad von Verdünnung überschritten hat. Dort ist das Gas verdünnter als in der übrigen Masse, in welcher es schon sehr verdünnt ist, wodurch die Aehnlichkeit mit der leuchtenden Materie der Kometen und Nebelflecke noch erhöht wird. Fügen wir hinzu, dafs neuere Untersuchungen verschiedener Astronomen gezeigt haben, dafs die Linien im Spectrum dieser Himmelskörper ganz ähnlich denen sind, welche das Licht der durch Stickgas und besonders durch Wasserstoffgas geleiteten elektrischen Entladung liefert. Wäre demnach nicht möglich, dafs diese beiden Gase, die bei den meisten Phänomenen der irdischen Physik auftreten, auch in der kosmischen Physik eine ebenso wichtige und gar noch wichtigere Rolle spielen? Diese Conjectur hat nichts Unwahrscheinliches, seitdem die Zerlegung der Aërolithen gezeigt hat, dafs der Himmelsraum keine Substanz enthält, die sich nicht auf unserer Erde befände.

1) Die Erwärmung des Gases mufs in der That recht bedeutend seyn, damit es ein Thermometer, dessen Behälter einen Quecksilbercylinder von $2^{mm},5$ Durchmesser und 3 Centm. Länge faſst, innerhalb zwei Minuten um 3° zu erhöhen vermag. Ueberdiefs zeigt schon allein das Leuchten des Gases, dafs es eine hohe Temperatur besitzt, denn das Licht ist offenbar nur der Effect seines Glühens.

VII. *Untersuchung über den galvanischen Lichtbogen; von Prof. E. Edlund.*

(Vorgetragen in der Königl. Akademie der Wissenschaften in Stockholm den 10. April 1867. Aus: *Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar* 1867, *No.* 4, *p.* 95 bis 113).

1. Jede Naturkraft hat eine in quantitativer Hinsicht bestimmte Wirkung. Wenn bei einer Gelegenheit eine Kraft eine Wirkung ausübt, welche in der einen oder andern Hinsicht verschieden ist von derjenigen, welche dieselbe Kraft bei einer anderen verursacht, so müssen dennoch diese beiden Wirkungen in quantitativer Hinsicht gleich grofs seyn. Verrichtet die Kraft diese beiden Wirkungen gleichzeitig, so mufs die Summe der Wirkungen so grofs seyn, wie der quantitative Werth der einen von ihnen, da diese allein verrichtet wird. Natürlicher Weise wird hier vorausgesetzt, dafs die Zeit, in welcher die Kraft wirkt, in allen diesen Fällen gleich grofs sey. Wie bekannt, hat der galvanische Strom mehre verschiedene Wirkungen: er bewirkt Wärme und Licht, zerlegt chemisch zusammengesetzte Flüssigkeiten, welche Leiter der Elektricität sind, erregt Magnetismus und wirkt ein auf bereits gebildete Magnete, inducirt galvanische Ströme in nahe liegenden Leitern usw. Gewissermaafsen läfst sich sagen, dafs die erste und unmittelbare Wirkung des galvanischen Stromes die Wärme-Production ist, weil diese denselben immer begleitet, während die übrigen Wirkungen fordern, dafs dabei noch gewisse Bedingungen erfüllt sind. Durch zuverlässige Wirkungen ist bekannt, dafs die erzeugte Wärme proportional ist dem Quadrate der Stromstärke, multiplicirt mit dem Leitungswiderstande. Die ganze Wärmemenge, welche von dem Strome entwickelt wird, ist also proportional dem Quadrate der elektromotorischen Kraft, dividirt durch den ganzen Leitungswiderstand des Stromes. Dieses gilt, so lange der Strom keine andere Arbeit verrichtet, als das Erzeugen von Wärme. Dafs dieses

auf dem Wege der Erfahrung gefundene Gesetz richtig und zuverlässig ist, kann man dadurch für bewiesen ansehen, dafs dasselbe sich, wie Clausius dargethan hat, theoretisch deduciren läfst[1]). Wenn aber der Strom, neben der Erzeugung von Wärme, auch noch eine andere Arbeit verrichtet, so mufs die ganze erzeugte Wärmemenge um so viel vermindert werden, als dieser Arbeit entspricht. Wenn man also eine galvanische Säule von gegebener elektromotorischer Kraft hat, deren Pole mittelst eines festen Leiters mit einander vereinigt sind, und man dabei aufser der elektromotorischen Kraft auch den Widerstand sowohl in der Säule als in der äufseren Leitung zwischen den Polen kennt, so läfst sich die von dem Strome während einer gewissen Zeit erzeugte Wärmemenge leicht berechnen. Denkt man sich nun, dafs ein Theil der äufseren Leitung hinweggenommen und statt desselben eine zerlegbare Flüssigkeit, z. B. schwefelsäurehaltiges Wasser, dessen Widerstand gleich gemacht ist dem Widerstande in dem weggenommenen Stücke des festen Leiters, eingeschaltet wird, so haben durch diesen Tausch die elektromotorische Kraft und der Leitungswiderstand keine Veränderung erlitten. Nichts desto weniger kann die erzeugte Wärmemenge nicht so grofs seyn wie zuvor, sondern mufs geringer seyn, weil der Strom nebst der Wärme-Erzeugung auch die mechanische Arbeit verrichtet, welche zu der chemischen Zerlegung des Wassers erforderlich ist. Dieses entspringt daraus, dafs, wie bekannt, bei der Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff eine Absorption von Wärme stattfindet, und dafs diese Absorption an Gröfse gleich ist der Wärmeproduction bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Die Absorption ist also ein Maafs der mechanischen Arbeit, welche zu der Zerlegung erforderlich ist. Die ganze von dem Strome erzeugte Wärmemenge wird also genau um eben so viel vermindert, als der von dem Strome verrichteten Zerlegungsarbeit entspricht. Was hierbei die Ueberziehung der Polplatten mit Wasserstoff und Sauerstoff betrifft, wodurch ein

1) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 415.

Polarisationsstrom von entgegengesetzter Richtung mit dem Hauptstrome verursacht wird, so ist dieses, wie sich leicht einsehen läfst, ein ganz secundäres Phänomen, das mit der Natur der Sache gar nichts zu schaffen hat.

Hat man ferner einen galvanischen Strom, dessen totaler Widerstand bekannt ist, und dessen Intensität sich unaufhörlich verändert, so kann man die ganze von dem Strome erzeugte Wärmemenge berechnen, wenn die Stromintensität für jeden Augenblick bekannt ist. Legt man nun einen geschlossenen Leiter in die Nähe des Hauptstromes, so entstehen Inductionsströme in jenem. Der Hauptstrom verrichtet also eine galvanische Induction gleichzeitig damit, dafs er Wärme erregt, und es ist klar, dafs die Wärme-Erzeugung geringer seyn mufs, als wenn keine Induction stattfindet. Auf der anderen Seite aber sind die elektromotorische Kraft der Säule und der Widerstand der Hauptleitung, worauf nach dem oben erwähnten Gesetze die Gröfse der Wärmeproduction beruht, nicht verändert worden. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich experimentell bewiesen, dafs in dem vorliegenden Fall die Wärme-Erzeugung des Hauptstromes wirklich geringer ist und zwar immer auf solche Art, dafs die Summe der Wärme, die von dem Hauptstrome erregt wird, und derjenigen, welche von dem Inductionsstrome in seiner Bahn bewirkt wird, gleich ist der Wärme, welche von dem Hauptstrome allein hervorgebracht seyn würde, wenn keine Induction stattfände. Da aber die Wärme, welche der Inductionsstrom erzeugt, mit Recht als das Wärme-Aequivalent dieses Stromes betrachtet werden mufs, so folgt, dafs die von dem Hauptstrome in seiner Bahn unter der Induction hervorgebrachte Wärme verringert worden ist um die Wärmequantität, welche der Arbeit entspricht, die der Hauptstrom zur Hervorbringung der Induction verbraucht. Wie ich in der erwähnten Arbeit gezeigt habe, wird diese Verminderung in der Wärme-Er-

1) *Oefversigt af Vet. Akad. Förhandl. för* 1864. *p.* 77. Pogg. Ann. Bd. 123, S. 193. *Arch. des sciences phys. et nat. Nouv. période* T. 24, *p.* 324. *Philosophical Magazine* (4) *Vol.* 31, *p.* 253.

zeugung des Hauptstromes dadurch bewirkt, dafs der Inductionsstrom in der Hauptleitung Inductionsströme höherer Ordnung erregt, welche sich dem Hauptstrome immer auf solche Weise addiren oder von demselben subtrahiren, dafs dadurch die Wärme-Erzeugung verringert wird. In diesem Falle wurde also die erzeugte Wärmemenge mit Beihülfe der Inductionsströme verringert.

Wir nehmen endlich an, dafs der Leitungsdraht zwischen den Polen der Säule mit einer Rolle von übersponnenem Leitungsdraht in Verbindung stehe, und dafs in dieser Rolle sich ein weicher Eisencylinder befinde, dessen Anker durch eine Feder oder dergleichen Vorrichtung von dem Eisencylinder entfernt werde, sobald der entwickelte Magnetismus zu schwach wird, um denselben nach den Polen des Elektromagneten hinzuziehen. Wenn nun der Strom nach bestimmten Zwischenzeiten geschlossen und geöffnet wird, so wird während einer gewissen Zeit eine bestimmte Quantität Wärme erzeugt. Läfst man darauf den Anker, während derselbe zu den Polen des Elektromagnets gezogen wird, eine mechanische Arbeit verrichten, z. B. ein Gewicht oder dergleichen heben, so ist klar, dafs die Wärme-Erregung dadurch um so viel geringer wird, als der verrichteten mechanischen Arbeit entspricht, was auch, wie Favre auf experimentellem Wege bewiesen hat, wirklich der Fall ist [1]). Auf der andern Seite aber sind weder der Widerstand in der Leitungsbahn des Stroms noch die elektromotorische Kraft in der Säule, auf welchen beiden Momenten die entwickelte Wärmemenge beruht, verändert worden. Doch läfst sich leicht einsehen, dafs die verschiedene Beschaffenheit der Inductionsströme in den beiden Fällen diesen Widerspruch aufhebt. Ein Theil der erzeugten Wärmemenge besteht nämlich in der Wärme, welche von den durch die Bewegung des Ankers entstehenden Inductionsströmen in dem Elektromagneten und seinem Anker hervorgebracht wird. Die Elektricitätsmenge, welche hierdurch in Bewegung ge-

1) *Compt. R. T.* 45, *p.* 56. *Arch. des sciences phys. et nat. T.* 36, *p.* 59.

setzt wird, ist zwar gleich grofs, der Anker mag belastet seyn oder nicht; wenn aber der Anker frei ist, so bewegt er sich geschwinder, als wenn er Arbeit verrichtet, und daher haben in dem ersteren Falle die fraglichen Inductionsströme eine kürzere Dauer als in dem letzteren. Eine gleich grofse Elektricitätsmenge vollendet also ihre Circulation in kürzerer Zeit, wenn der Anker frei ist, als wenn er belastet ist. Die Intensität des Inductionsstromes wird daher in jenem Falle gröfser als in diesem, obgleich die ganze circulirende Elektricitätsmenge in beiden Fällen gleich ist. Da nun die entwickelte Wärmemenge dem Quadrate der Intensität des Stromes proportional ist, so läfst sich leicht erweisen, dafs die von den erwähnten Inductionsströmen in dem Elektromagnete und seinem Anker erregte Wärmemenge gröfser wird, wenn der Anker frei ist und sich folglich schneller bewegt, als wenn er eine mechanische Arbeit verrichtet und daher der Gang seines Ankers langsamer ist. Ein analoges Verhalten findet statt mit den Inductionsströmen, welche in beiden Fällen in der Leitungsbahn des galvanischen Stromes entstehen. Die Dazwischenkunft der Inductionsströme ist in diesem Falle so nothwendig zur Aufhebung des erwähnten Widerspruches, dafs, wenn diese zuvor nicht bekannt waren, man durch eine ähnliche Schlufsfolge möglicher Weise ihr Daseyn hätte ahnen können.

2. Die galvanische Induction und die Wärmeabsorption bei chemischer Zerlegung sind längst bekannt gewesen, und wir haben in dem Vorhergehenden zu zeigen gesucht, in welchem innigen Zusammenhange diese Phänomene mit dem richtigen Begriffe von Kraft und mechanischer Arbeit stehen. Nun wollen wir übergehen zu einem Falle, in welchem man bisher das Mittel nicht gekannt hat, welches die Natur anwendet, um den Widerspruch zu heben zwischen dem bewiesenen Satze, dafs die Wärmeentwickelung des galvanischen Stromes auf der elektromotorischen Kraft und dem Leitungs-Widerstande beruht, und der axiomatischen Wahrheit, dafs, wenn eine Kraft gleichzeitig zwei Wirkungen hervorbringt, die Summe der quantitativen Werthe dersel-

ben eben so groſs seyn muſs, wie der quantitative Werth der einen derselben, wenn diese allein hervorgebracht wird.

Ein solcher Fall ist der galvanische Lichtbogen, welcher gebildet wird, wenn die Elektricität unter Entwicklung von Licht und Wärme durch ein Gas von einem festen Leiter auf einen andern übergeht. Es ist eine wohl bekannte Sache, daſs in einem solchen Lichtbogen durch den Strom materielle Partikeln von dem einen Pole losgerissen und zu dem andern übergeführt werden. Besonders wird der positive Pol auf solche Weise zerrissen, während der negative solchem Zerreiſsen weniger ausgesetzt ist. Auſser dieser rein mechanischen Arbeit, die von dem Strome verrichtet wird, können durch die directe Mitwirkung des Stromes chemische Zersetzungen in dem Lichtbogen vorkommen. Wenn die Bildung neuer chemischer Verbindungen dort stattfinden sollte, so kann dieses nicht als eine directe und ausschlieſsliche Wirkung des Stromes selbst betrachtet werden, sondern hat, wenigstens zum Theil, seine Ursache auſserhalb desselben und unabhängig von demselben. Was nun zuerst die chemischen Zersetzungen betrifft, so hat die mechanische Arbeit, die der Strom zur Hervorbringung derselben verbraucht, ihr mechanisches Wärmeaequivalent in der Wärmeabsorption, die dabei immer entsteht. Dagegen verhält es sich ganz anders mit dem rein mechanischen Zerreiſsen der Pole. Mit dem Zerreiſsen ist keine Wärmeabsorption verbunden, sondern im Gegentheil eine bedeutende Wärmeproduction. In dem Lichtbogen verrichtet also der Strom eine mechanische Arbeit, welche nicht compensirt wird von einer dort entstehenden Wärmeabsorption.

Wir denken uns nun eine galvanische Säule von gegebener elektromotorischer Kraft, und ihre Pole vereinigt durch einen festen Leiter von einem bestimmten Leitungswiderstande. Die Wärmemenge, welche dann in einer gewissen Zeit von dem Strome erzeugt wird, ist ebenfalls bestimmt. Nehmen wir nun an, daſs ein Theil des festen Leiters hinweggenommen und anstatt desselben ein Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen gebildet sey; ferner daſs dieser Lichtbogen

so lang genommen worden, dafs sein Widerstand ebenso grofs ist wie der Widerstand des weggenommenen Stückes, so ist durch diesen Tausch der ganze Widerstand in der Kette nicht verändert worden. Nichts desto weniger mufs die ganze von dem Strome erzeugte Wärmemenge geringer seyn, als diejenige, welche aus der elektromotorischen Kraft und dem Leitungswiderstande berechnet werden kann, weil der Strom nunmehr neben der Erregung von Wärme auch die mechanische Arbeit verrichtet, welche erforderlich ist zur Abreifsung der materiellen Partikel von den Polen. Dieser Widerspruch läfst sich nur dadurch lösen, dafs die Stromstärke um so viel verringert wird, dafs die Verringerung an erzeugter Wärme, welche dadurch entsteht, dieser mechanischen Arbeit genau entspricht. Die fragliche mechanische Arbeit aber kann nur auf zweierlei Art eine Verminderung der Stromstärke bewirken, nämlich entweder dadurch, dafs sie auf gleiche Art als ein Zuwachs des Leitungswiderstandes wirkt, oder dadurch, dafs sie einer elektromotorischen Kraft, die dem Hauptstrome einen Strom in entgegengesetzter Richtung entgegen sendet, das Daseyn giebt. Nun aber läfst sich leicht einsehen, dafs, wenn die erforderliche Verminderung der Stromstärke soll bewirkt werden können durch einen von der mechanischen Arbeit verursachten Zuwachs des Widerstandes, dieser Zuwachs anders beschaffen seyn mufs, wie ein galvanischer Widerstand von der gewöhnlichen Art. Der von der Arbeit verursachte Widerstand mufs nämlich so seyn, dafs er die Stromstärke vermindert, ohne dafs der Strom bei der Ueberwindung desselben eine ihm entsprechende Wärmemenge erzeugt. Nehmen wir für einen Augenblick an, dafs der fragliche Widerstand von gewöhnlicher Art ist, und bezeichnen denselben mit m, sowie den Widerstand in der übrigen Leitung mit M, so ist der ganze Widerstand während der Lichtbogen stattfindet, $M + m$. Wird nun der Lichtbogen weggenommen und der Widerstand durch die Einschaltung eines festen Leiters auf $M + m$ gebracht, so wird man, da die elektromotorische Kraft unverändert bleibt, dieselbe Wärmemenge erhalten,

wie wenn der Lichtbogen existirt, und man bleibt also fortwährend in demselben Dilemma stecken, aus welchem man durch die Annahme eines Zuwachses im Widerstande kommen wollte. Der erforderliche Widerstand mufs daher, wenn er seine Bestimmung soll erfüllen können, so beschaffen seyn, dafs er eine Verminderung in der Stromstärke verursacht, ohne eine Wärmeentwickelung zu veranlassen, da der Strom durch denselben geht oder ihn überwindet. Dergleichen Widerstände sind noch nicht bekannt, und der fragliche würde daher ein Widerstand von neuer Art seyn. Wie die erforderliche Herabsetzung in der Stromstärke eigentlich bewirkt wird, läfst sich am besten ersehen aus den drei zuvor erwähnten Fällen, in denen wir genau kennen, wie alles zugeht. Wenn der Strom durch eine chemisch zusammengesetzte leitende Flüssigkeit geht, so entsteht in demselben eine chemische Zerlegung. Die mechanische Arbeit, welche der Strom zur Hervorbringung dieser Zerlegung ausübt, ist in der Hinsicht, wovon hier die Rede ist, ganz gleichartig mit der mechanischen Arbeit, welche in dem galvanischen Lichtbogen zur Zerstäubung der Polardrähte erforderlich ist. In dem ersteren Falle ist es die chemische Attraktion zwischen verschiedenen Stoffen, und in dem letzteren die Attraction zwischen Partikeln gleicher Art, die von dem Strome überwunden werden mufs, damit eine Zertheilung entstehen könne; diese Verschiedenheit zwischen den überwundenen Kräften in beiden Fällen kann aber keinen Einfluſs haben auf die Rückwirkung der ausgeübten Arbeit auf den Strom selbst. Nun wissen wir mit Sicherheit, dafs die von dem Strome verrichtete chemische Zerlegungsarbeit die Stromstärke *nicht* auf solche Weise vermindert, dafs sie den Leitungswiderstand vermehrt: denn diese chemische Arbeit wird ganz compensirt von der bei der Zerlegung entstehenden Wärmeabsorption. Wir müssen daraus schliefsen, dafs die Zerstäubung der Polflächen in dem Lichtbogen in diesem Falle auch keinen Einfluſs auf die Gröſse des Leitungswiderstandes hat. Gehen wir nun über zu den beiden erwähnten Fällen, bei denen Induction stattfindet, so finden

wir, dafs die von dem Strome verrichtete Inductionsarbeit durch elektromotorische Kräfte compensirt wird und keineswegs dadurch, dafs die Stromstärke durch eine Vermehrung des Widerstandes herabgesetzt wird. Da also in den mehr erwähnten drei Fällen die von dem Strome verrichtete mechanische Arbeit nicht dadurch compensirt wird, dafs die Stromstärke durch eine Vermehrung des Widerstandes eine Verringerung erleidet, so müssen wir annehmen, dafs das Verhalten damit in dem vierten Falle ein und dasselbe ist, weil wir für das Gegentheil keinen triftigen Grund anzuführen vermögen. Hierzu kommt noch ein Grund, der nicht unberücksichtigt bleiben darf. Aus einem anderen Theile der Elektricitätslehre[1]) ist es bekannt, dafs die Zerbröckelung fester Körper, wie durch Brechen, Feilen, Schaben usw. oft Elektricitätsentwickelung veranlafst. Dieses würde ohne Zweifel immer der Fall seyn, wenn es möglich wäre, die getrennten Theile so schnell von einander zu entfernen, dafs die vertheilten Elektricitätsarten keine Zeit erhielten, sich wieder zu vereinigen. Durch dieses alles wird man zu der Annahme gezwungen, *dafs in dem galvanischen Lichtbogen durch die mechanische Zertheilung der festen Pole eine elektromotorische Kraft entsteht, welche dem Hauptstrome einen Strom in umgekehrter Richtung entgegen schickt.*

Wir wollen nun zeigen, wie dieser Schlufssatz mit den angestellten Versuchen übereinstimmt.

3. Wenn eine elektromotorische Kraft in dem Lichtbogen vorhanden ist, so mufs diese natürlich constant und unveränderlich bleiben, so lange die elektromotorische Kraft der Säule, die Stromstärke und der Leitungswiderstand dieselben bleiben. Sie mufs daher unabhängig seyn von der Länge des Bogens, vorausgesetzt, dafs man, wenn der Bogen länger gemacht wird, von dem übrigen Widerstande in der Leitung so viel hinwegnimmt, dafs der ganze Leitungswiderstand des Stromes derselbe bleibt wie zuvor. Wenn also diese Bedingungen erfüllt sind, so ist die elektromotorische Kraft in dem Lichtbogen dieselbe, dieser mag an Länge grö-

1) Riefs, Die Lehre von der Reibungselektricität, Thl. 2, S. 400.

fser oder kleiner seyn. Die fragliche Kraft sendet dem Hauptstrome einen Strom in umgekehrter Richtung entgegen und macht dadurch die totale Stromstärke geringer. Sie wirkt also zur Verminderung der Stromstärke auf dieselbe Weise, wie ein eingefügter Leitungswiderstand. Dagegen ist klar, dafs der eigentliche Leitungswiderstand in dem Lichtbogen unter übrigens gleichen Verhältnissen mit der Länge desselben zunehmen mufs. Wenn man also den Widerstand in dem Lichtbogen mifst, so findet man, dafs dieser aus zwei Theilen besteht, von denen der eine unabhängig ist von der Länge des Bogens, und der andere mit derselben wächst. Bezeichnet man den ersten Widerstand mit a und den eigentlichen Widerstand in einem Lichtbogen von der Länge eines Scalentheiles mit b_1, so ist der ganze gemessene Widerstand in einem Lichtbogen von dieser Länge $= a + b_1$. Hat der Lichtbogen eine Länge von 2 Scalentheilen und der mittlere Widerstand in jeder derselben wird b_2 genannt, so ist der ganze Widerstand in diesem Bogen $= a + 2b_2$. In einem Bogen von der Länge von 3 Scalentheilen ist der ganze Widerstand $= a + 3b_3$ usw. Die nachstehenden Versuche zeigen, dafs a einen ganz bedeutenden Werth hat, und dafs b_1, b_2, b_3 usw. gleich grofs sind.

Die angewendete Säule war von Bunsen's Construction mit Salpetersäure um die Kohle. Als Rheostat wurde ein hölzerner Kasten von parallelepipedischer Form, inwendig mit Asphalt überzogen, angewendet. Dieser Kasten war 440 Millimeter lang, 148 Millimeter breit und eben so tief und zum Theil mit einer Kupfervitriollösung gefüllt. In dem Kasten standen zwei kupferne Bleche von gleicher Breite mit dem Kasten und hinabreichend bis auf den Boden desselben. Das eine dieser kupfernen Bleche war befestigt und also während der Versuche stillstehend; das andere dagegen konnte parallel mit sich selbst verschoben werden, und die Entfernung zwischen beiden wurde abgelesen an den oberen Kanten des Kastens, die zu diesem Zwecke graduirt waren. Der Strom kam durch das eine Blech in die Lösung und ging durch das andere hinaus. Um den

Einfluſs der Polarisation auf die Genauigkeit der Messungen zu vermeiden, war immer ein gröſserer oder kleinerer Theil des Rheostaten in die Stromleitung eingesetzt. Der Strom wurde mit einer Tangentenbussole gemessen, und konnte mit einem Commutator umgekehrt werden. Da bei diesen Versuchen nur Ströme von bedeutender Stärke anwendbar waren, so konnten Metalldrähte nicht als Rheostat angewendet werden, weil diese stark erhitzt worden wären und dadurch ihren Leitungswiderstand verändert haben würden.

Die Polspitzen, zwischen denen der Lichtbogen gebildet wurde, waren in Foucault's neuen Apparat für constantes elektrisches Licht eingesetzt. Doch wurde der Apparat bei den meisten Versuchen nur als Polhalter angewendet, und die bestimmte Entfernung zwischen den Spitzen wurde bewirkt durch die Verschiebung der einen Polspitze mit der Hand[1]).

Der Apparat war während der Versuche in die zu demselben gehörende Laterne gestellt. Die Länge des Lichtbogens wurde nicht direct durch Messung der Entfernung zwischen den Spitzen bestimmt, sondern es wurde mit Beihülfe einer in die Laterne eingesetzten Glaslinse von dem Bogen ein vergröfsertes Bild genommen, welches auf eine an der entgegengesetzten Wand des Zimmers aufgestellten Scala projicirt wurde. Die Entfernung zwischen den parallelen Theilungslinien der Scala war 10 Millimeter. Die Glaslinse vergröfserte 25mal. Jeder Theil der Scala entsprach also einer Länge des Lichtbogens von ungefähr 0,4 Millimeter. Um das Bild des Lichtbogens recht deutlich zu machen, wurde der gröfste Theil des Tageslichtes aus dem Arbeitszimmer ausgeschlossen.

1) Der Professor an dem Carolinischen Medico-Chirurgischen Institut, Herr Dr. Stenberg, welcher an allen diesen Experimenten theilgenommen hat, bestimmte durch die Versetzung der Polspitzen die Länge des Lichtbogens, während ich an der Tangentenbussole die Stromstärke ablas. Ich benutze diese Gelegenheit dem Prof. Stenberg hierfür meinen aufrichtigen Dank darzubringen.

Versuchsreihe 1.

4. Die Säule bestand aus 76 Elementen, die Polspitzen aus harter Kohle, dem Aeufsern nach von derselben Art, welche zu Säulenkohlen angewendet werden. Wenn nur 0,6 Zoll von dem Rheostaten in die Leitung eingeschaltet, und die Kohlenspitzen in Contact waren, so betrug der Ausschlag der Tangentenbussole $= 63^{\circ}\,30'$, und wenn 8,4 Zoll eingefügt waren, $51^{\circ}\,5'$. Hieraus findet man, dafs der Widerstand (M), *aufserhalb* des Rheostaten, 11,994 Widerstandseinheiten betrug. Nach Beendigung der Versuchsreihe zeigte die Tangentenbussole in dem ersteren Falle 64° und in dem letzteren $52^{\circ}\,10'$. Hieraus erhält man $M = 12{,}577$. Im Mittel war also während dieser Reihe $M = 15{,}285$ Widerstandseinheiten.

Versuch 1. Als ein Lichtbogen von der Länge von 5 Scalentheilen gebildet und von dem Rheostaten 0,6 Zoll in die Leitung eingeschaltet war, so betrug die Stromstärke $= \mathrm{Tg}\,51^{\circ}\,5'$. Als darauf die Kohlenspitzen in Contact gestellt und hart aneinander gedrückt wurden, mufsten 8,4 Zoll von dem Rheostaten in die Leitung eingefügt werden, um die Tangentenbussole auf den erwähnten Ausschlagswinkel zu bringen. Der totale Widerstand in diesem Lichtbogen war also $8{,}4 - 0{,}6 = 7{,}8$ Widerstandseinheiten. Bei gleicher Stromstärke ergaben sich für Lichtbogen von geringerer Länge folgende Resultate:

Länge des Bogens	= 4	Scalentheile;	Widerstand desselben	= 7,6.
do.	= 3	do.	do.	= 7,3.
do.	= 2	do.	do.	= 7,1.
do.	= 1	do.	do.	= 6,9.

Man erhält also: $a + 5b_5 = 7{,}8$; $a + 4b_4 = 7{,}6$; $a + 3b_3 = 7{,}3$; $a + 2b_2 = 7{,}1$ und $a + b_1 = 6{,}9$. Für jede Vermehrung eines Scalentheiles in der Länge des Bogens wird also der Widerstand um 0,2 Widerstandseinheiten vergröfsert. Hieraus kann man schliefsen, dafs $b_5 = b_4 = b_3 = b_2 = b_1$ und $a = 6{,}7$.

Die elektromotorische Kraft, welche in dem Lichtbogen entsteht, vermindert also die Stromstärke eben so viel, wie

ein eingeschalteter Widerstand von 6,7 Widerstandseinheiten. Hieraus läfst sich die Gröfse dieser Gegenkraft, ausgedrückt in der elektromotorischen Kraft der Säule, leicht berechnen. Bezeichnet man diese letztere mit E und die elektromotorische Kraft in dem Lichtbogen mit D, so hat man:

$$\frac{E}{12{,}285 + 8{,}4 = 20{,}685} = \frac{\mathfrak{E} - D}{20{,}685 - 6{,}7 = 13{,}985};$$

hieraus erhält man $D = 0{,}3239\ E$.

Versuch 2. Als der Widerstand M bis auf 14,176 Widerstandseinheiten vergröfsert worden, und 11,0 Widerstandseinheiten des Rheostaten in die Leitung eingeschaltet waren, war die Stromstärke = Tg. 45° 30'. Bei dieser Stromstärke ergaben sich folgende Resultate:

Länge des Bogens = 3 Scalentheile; Widerstand desselben = 10,4.
do. = 2 do. do. = 9,8.
do. = 1 do. do. = 9,2.

Für diese Stromstärke hat man also; $a + 3b = 10{,}4$; $a + 2b = 9{,}8$ und $a + b = 9{,}2$; woraus $a = 8{,}6$ und $b = 0{,}6$.

Berechnet man hiernach D auf dieselbe Weise, wie bei dem vorhergehenden Versuche, so ergiebt sich:

$$D = 0{,}3416\ E.$$

Versuch 3. Bei diesem Versuch wurde $M = 21{,}29$ Widerstandseinheiten gemacht. Als aufserdem 13,5 Zoll von dem Rheostaten eingeschaltet wurden, zeigte im Mittel die Tangentenbussole 36° 22'. 13,5 Zoll war die ganze Länge des Rheostaten, so dafs, mit Beibehaltung des erwähnten Werthes für M, die Stromstärke mit Hülfe des Rheostaten nicht geringer gemacht werden konnte. Als die Länge des Lichtbogens 2 Scalentheile betrug, war der Ausschlag der Tangentenbussole 33° 40'. Hieraus läfst sich der Widerstand in dem Lichtbogen leicht berechnen. Man erhält nämlich:

Länge des Bogens = 2 Scalentheile; Widerstand desselben = 16,66
do. = 1 do. do. = 14,76.

Man erhält also, da die Stromstärke ist = Tg. 33° 40'. $a + 2b = 16{,}66$ und $a + b = 14{,}76$; wonach $a = 12{,}86$ und $b = 1{,}9$.

Hieraus ergiebt sich auf dieselbe Weise, wie bei dem ersten Versuche: $D = 0{,}3336\ E$.

5. Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich, *dafs die elektromotorische Kraft (D) in dem Lichtbogen unabhängig ist von der Stärke des Stromes, und dafs der eigentliche Leitungswiderstand des Lichtbogens proportional ist seiner Länge, und wächst, wenn die Stromstärke abnimmt.*

Dafs D unabhängig ist von der Stromstärke, erscheint vielleicht beim ersten Ansehen unerwartet; bei näherem Nachdenken aber findet man doch, dafs dieses mit anderen Eigenschaften des galvanischen Stromes, die hiermit in naher Verbindung stehen, vollkommen übereinstimmt. Die mechanische Arbeit, welche der Strom zur Zerreifsung der Polspitzen ausübt, wird gemessen durch die Verminderung der von dem Strome erregten totalen Wärmemenge, welche aus der von dem Zerreifsen verursachten elektromotorischen Kraft D entsteht. Ist E die elektromotorische Kraft und L der Widerstand bei einer gewissen Stromstärke, wenn kein Lichtbogen gebildet wird, so drückt $\frac{E}{L}$ die Stromstärke und $\frac{E^2}{L}$ die ganze von dem Strome hervorgebrachte Wärmemenge aus. Wird dagegen ein Lichtbogen gebildet und L drückt fortwährend den ganzen Widerstand aus, so ist $\frac{E-D}{L}$ die Stromstärke und $\frac{(E-D)^2}{L}$ die erzeugte Wärmemenge. Die von dem Strome im Lichtbogen verrichtete Arbeit hat also als Aequivalent den Unterschied zwischen diesen beiden Wärmemengen, oder $\frac{E^2-(E-D)^2}{L} = \frac{D(2E-D)}{L}$. Ist der Widerstand L' und folglich die Stromstärke eine andere, so wird dasselbe Aequivalent $\frac{D(2E-D)}{L'}$. Benennt man die mechanische Arbeit in dem ersteren Falle A und in dem letzteren A', so hat man also $A : A' = L' : L$. Die Widerstände L' und L sind aber den Stromstärken umgekehrt proportional. Hieraus folgt also endlich, *dafs die von dem Strome in dem Lichtbogen verrichtete Arbeit proportional ist der Stromstärke, so lange die elektromotorische Kraft der Säule constant bleibt.* — Demselben Gesetze folgt auch

die mechanische Arbeit, welche der Strom zu der Wärmeproduction verrichtet. Die erzeugte Wärme ist proportional mit $E \cdot \frac{E}{D}$, und also, wenn E constant ist, proportional der Stromstärke. Diese Gleichheit zwischen den beiden Fällen würde, wie leicht einzusehen, nicht stattfinden, wenn nicht D von der Stromstärke unabhängig wäre.

Versuchsreihe 2.

6. Diese Versuchsreihe wurde angestellt um zu erforschen, ob und auf welche Weise D abhängig seyn könnte von der elektromotorischen Kraft der Säule. Daher wurden die Versuche mit einer verschiedenen Anzahl von Elementen angestellt. Da zu diesen Versuchen neue Kohlenspitzen eingesetzt wurden, welche vielleicht rücksichtlich der Härte und übrigen Eigenschaften verschieden waren von den zuvor angewendeten, und da überdiefs die Kupfervitriollösung in dem Rheostaten in den Tagen, die zwischen den beiden Reihen verflossen, sich verändert haben konnte, so kann man diese nicht als mit einander vergleichbar ansehen.

Versuch 4. Die Säule bestand aus 79 Elementen. Als 0,6 Zoll von dem Rheostaten in die Leitung eingeschaltet war und die Kohlenspitzen hart an einander gedrückt wurden, so dafs der Contact zwischen denselben vollständig war, betrug der Ausschlag der Tangentenbussole 60° 35'. Als 13,5 Rheostat-Einheiten (Zoll) in die Leitung eingeschaltet wurden, war der Ausschlag 42° 55'. Hieraus kann man berechnen, dafs der totale Widerstand *aufserhalb* des Rheostaten oder M 13,62 Widerstands-Einheiten betrug. Nimmt man als Einheit die elektromotorische Kraft, welche für den Widerstand 1 einen Ausschlag von 45° an der Tangentenbussole verursacht, so wird die elektromotorische Kraft der Säule oder $E = 25{,}22$.

Als 0,6 Zoll des Rheostaten in die Leitung eingeschaltet und der Lichtbogen 4 Scalentheile lang war, blieb die Tangentenbussole auf 48° 5' stehen. Als darauf 9,0 Zoll

des Rheostaten eingeschaltet und die Kohlenspitzen zum Contact zusammengedrückt wurden, ergab sich die gleiche Gradzahl. Der Widerstand in einem Lichtbogen von der Länge von 4 Scalentheilen war also $= 8{,}4$.

Mit Beibehaltung der gleichen Stromstärke ergaben sich für kürzere Bogen folgende Resultate:

Länge des Bogens	= 3 Scalentheile;	Widerstand desselben	= 7,8
do.	= 2	do.	do.	= 7,2
do.	= 1	do.	do.	= 6,6.

Hieraus ergiebt sich: $a = 6{,}0$ und $b = 0{,}6$.

Wird hiernach D auf dieselbe Weise wie zuvor berechnet nach der Gleichung

$$\frac{E}{13{,}62 + 9{,}0 = 22{,}62} = \frac{E - D}{22{,}62 - 6{,}0 = 16{,}62},$$

so ergiebt sich:

$$D = 0{,}2652 \times E = 6{,}690.$$

Versuch 5. Von der Säule wurden 24 Elemente fortgenommen, so dafs diese nur aus 55 derselben bestand. Als von dem Rheostaten 0,6 Zoll in die Leitung eingeschaltet und die Kohlenspitzen in Contact waren, blieb die Nadel der Tangentenbussole auf 63° 32′ stehen, und, als 13,5 Zoll eingeschaltet waren, auf 38° 59′. Hieraus läfst sich berechnen, dafs der ganze Widerstand *aufserhalb* des Rheostaten oder $M = 8{,}104$ und $E' = 17{,}483$ betrug.

Als 0,6 Zoll des Rheostaten in die Stromleitung eingeschaltet und die Länge des Lichtbogens 2 Scalentheile war, zeigte die Tangentenbussole 13° 20′, und nachdem 10,2 Zoll in die Leitung eingeschaltet und die Kohlenspitzen in Contact gebracht waren, ergab sich die gleiche Gradzahl. Hieraus erhält man:

Länge des Bogens = 2 Scalentheile; Widerstand desselben = 9,6;

und bei gleicher Stromstärke:

Länge des Bogens = 1 Scalentheil; Widerstand desselben = 8,4.

Man hat also jetzt: $a = 7{,}2$ und $b = 1{,}2$.

Berechnet man hiernach D auf gleiche Weise wie zuvor, so ergiebt sich:

$$D = 0{,}3934 \times E' = 6{,}877.$$

Diese beiden Versuche führen also zu dem Resultate, *dafs D auch unabhängig ist von der elektromotorischen Kraft der Säule.* Der Unterschied zwischen 6,877 und 6,690 kann nämlich als Beobachtungsfehler angesehen werden.

Versuchsreihe 3.

7. Bei dieser Reihe wurde Eisen zu den Polspitzen angewendet. Hierbei geschah es, dafs die Spitzen sich stark oxydirten, wodurch die Leitung im Bogen schlechter wurde und die Stromstärke sank, so dafs es schwer war, ein genaues und zuverlässiges Maafs für den Widerstand des Lichtbogens zu erhalten. Zwischen zwei aufeinander folgenden Beobachtungen mufste das Oxyd mit einer Feile fortgeschafft werden.

Nachstehende Zahlen ergaben sich, ehe noch ein dickerer Oxydüberzug sich zu bilden Zeit gehabt hatte.

Versuch 6. Die Stromstärke war = Tg. 54° 15'.

Länge des Lichtbogens	= 4	Scalentheile;	Widerstand desselben	= 3,4.
do.	= 3	do.	do.	= 3,1.
do.	= 2	do.	do.	= 2,8.
do.	= 1	do.	do.	= 2,45.

Versuch 7. Die Stromstärke = Tg. 56° 25'.

Länge des Lichtbogens	= 4	Scalentheile;	Widerstand desselben	= 3,3.
do.	= 1	do.	do.	= 2,4.

Die Säule bestand bei diesen beiden Versuchen aus 50 Bunsen'schen Elementen.

Versuchsreihe 4.

Bei dieser Reihe wurden wiederum Kohlenspitzen angewendet, doch von einer anderen Art als zuvor. Der Rheostat wurde geleert, gereinigt und darauf mit einer Lösung von Kupfervitriol gefüllt.

Versuch 8. Die Säule bestand aus 77 Elementen. Als 0,6 vom Rheostaten in die Leitung eingeschaltet waren, stand die Magnetnadel im Mittel auf 63° 43', und als darauf 13 Rheostat-Einheiten eingeschaltet wurden, auf 43° 53'. Hieraus berechnet sich: $M = 10{,}62$ und $E = 22{,}73$. Als

nur 0,6 vom Rheostaten in der Leitung befindlich waren und die Länge des Bogens = 4 Scalentheile betrug, ergab sich der Widerstand desselben = 6,7.

Bei gleicher Stromstärke ergab sich aufserdem:

Länge des Bogens = 3 Scalentheile; Widerstand desselben = 6,2.
do. = 2 do. do. = 5,9.
do. = 1 do. do. = 5,4.

Versuch 9. Bei diesem Versuch wurden 20 Elemente fortgenommen, so dafs die Säule nur aus 57 derselben bestand. Als 0,6 vom Rheostaten in der Leitung befindlich, war der Ausschlag an der Tangentenbussole 62° 6′, und als 13 Rheostat-Einheiten eingeschaltet worden, 37° 44′. Hieraus ergiebt sich: $M' = 8{,}425$ und $E = 15{,}91$. Als 0,6 vom Rheostaten in der Leitung waren, ergab sich folgendes Resultat:

Länge des Bogens = 2 Scalentheile; Widerstand desselben = 8,9.

und bei gleicher Stromstärke

Länge des Bogens = 1 Scalentheil; Widerstand desselben = 8,1.

Aus dem Versuche No. 8 ergiebt sich: $D = 0{,}279 \times E = 6{,}34$, und aus No. 9: $D = 0{,}407 \times E' = 6{,}48$. Diese Reihe führt also zu demselben Resultate, wie die Versuchsreihe 2, d. h. dafs D unabhängig ist von der elektromotorischen Kraft der Säule.

Versuchsreihe 5.

8. Die Gröfse der Wärmeentwicklung in dem galvanischen Lichtbogen beruht auf der Stärke des Stromes und dem Widerstande des Bogens und ist dem letzteren proportional. Da nun der wirkliche Widerstand nicht gröfser ist als die vorhergehenden Versuche an die Hand geben, und er nur einen kleineren Bruchtheil von demjenigen beträgt, was man bisher angenommen hat, so könnte man vielleicht in Zweifel ziehen, ob dieser Widerstand hinlänglich grofs sey, um die Entstehung der hohen Temperatur zu erklären, welche in dem Lichtbogen stattfindet. Um dieses zu untersuchen, wurden folgende Versuche angestellt.

Der bei meinen vorhergehenden Versuchen über die

galvanische Ausdehnung angewendete Platindraht (1150 Millimeter lang und 0.542 Millimeter im Durchmesser) hielt sich diesen Versuchen gemäfs, bei einer constanten Verlängerung von 138 Scalentheilen, wenn ein Strom durch denselben ging, dessen Stärke = Tg 43 21' war. In der ersten Sekunde nach dem Aufhören des Stromes erkaltete der Draht so dafs er sich um 12.94 Scalentheilen verkürzte, was fast ganz genau 7 Temperaturgraden entspricht. Da ein Strom von der erwähnten Stärke den Drath bei einer constanten Verlängerung zu halten vermochte, so mufste also dieser Strom eine Temperaturerhöhung in dem Drahte von 7 Graden in jeder Secunde bewirken, was einer Wärmeentwickelung von 1,27 Wärmeeinheiten entspricht, wenn das Gramm als Gewichts-Einheit genommen wird. Der Widerstand dieses Drathes wurde nun mit dem in den obigen Versuchen 5 und 9 angewendeten Rheostaten gemessen und dabei gefunden, dafs derselbe 0,35 Widerstands-Einheiten betrug, also etwas weniger, als der eines Lichtbogens von der Länge eines Scalentheiles (0,4 Millimeter) in dem Versuche No. 8. Bei diesem Versuche, bei welchem die Stromstärke bedeutend gröfser war als bei dem erwähnten Versuche bei der galvanischen Ausdehnung, wurden also mehr denn 1,27 Wärme-Einheiten in jedem Scalentheile des Lichtbogens während 1 Secunde entwickelt. Diese Wärmemenge (1,27 Wärme-Einheiten) ist hinreichend, um die Temperatur in einem Stücke des Platindrahtes von der Länge von 0,4 Millimeter auf mehr denn 2000 Grad zu erhöhen, falls solches geschehen könnte, ohne dafs der Draht schmelze oder in Gas verwandelt würde. Man sieht hieraus, dafs der Widerstand, welcher, dem Vorhergehenden gemäfs, wirklich in dem Lichtbogen vorhanden ist, hinreicht, um die Entstehung der hohen Temperatur, die dort stattfindet, zu erklären.

Versuchsreihe 6.

9. Wenn Kohlenspitzen angewendet wurden zu der Bildung des Lichtbogens, hielt die Stromstärke sich nicht constant während einer längeren Zeit, sondern veränderte

sich nach kurzen Zwischenzeiten. Dieses wurde dadurch verursacht, dafs der Lichtbogen sich nicht ruhig verhielt, sondern auf den Kohlenspitzen von einem Punkte zum andern überging, und dieses Versetzen war oft von einem Laute begleitet, der einem Knistern glich. Die Magnetnadel der Tangentenbussole kam hierdurch in Bewegung, wodurch das Ablesen erschwert wurde. Daher konnte es oft geschehen, dafs zu einer einzigen Beobachtung eine ziemlich lange Zeit erforderlich war, weil man mit dem Ablesen warten mufste, bis die Nadel ruhig wurde. Der Versuch wurde mit mehreren Kohlenarten angestellt; doch alle zeigten mehr oder weniger diese Unbequemlichkeit, welche aber gänzlich verschwand, als statt der Kohlenspitzen ein paar dicke kupferne Drähte angewendet wurden. Nun wurde die Stromstärke constant und nur in dem Maafse verringert, als die Entfernung zwischen den kupfernen Drähten vergröfsert wurde. Die nachstehenden Bestimmungen liefern das Resultat der mit den kupfernen Drähten angestellten Versuche.

Versuch 10. Die Säule bestand aus 76 Bunsen'schen Elementen. Als 4 Zoll des Rheostaten eingeschaltet waren, stand die Tangentenbussole im Mittel auf 54° 15', und als 13 Zoll eingefügt waren, auf 40° 50'. Hieraus berechnet sich: $M = 10{,}82$ und $E = 20{,}58$. Als man darauf 0,7 des Rheostaten in die Leitung eingeschaltet und einen Lichtbogen von 6 Scalentheilen bildete, blieb die Magnetnadel auf 53° stehen. Bei dieser Stromstärke ergaben sich folgende Resultate:

Länge des Bogens	= 6	Scalentheile;	Widerstand desselben	= 4,2
do.	= 4	do.	do.	= 4,0.
do.	= 2	do.	do.	= 3,8.
do.	= 1	do.	do.	= 3,6.

Hieraus ergiebt sich: $a = 3{,}4$ und $b = 0{,}1$.

Wird hieraus die elektromotorische Kraft D berechnet, so erhält man:

$$D = \frac{3{,}4\,E}{15{,}72} = 4{,}45.$$

Versuch 11. Von der Säule wurden 20 Elemente fortgenommen, so dafs nur 56 in Thätigkeit waren. Als

4 Zoll des Rheostaten in die Leitung eingeschaltet waren, so war die Stromstärke = Tg. 52° 29', und als 13 Zoll eingesetzt waren, = Tg. 35° 42'. Hieraus ergiebt sich $M = 7{,}08$ und $E = 14{,}43$.

Als 1,4 Zoll des Rheostaten den Widerstand bildeten, und der Lichtbogen 6 Scalentheile lang war, zeigte die Magnetnadel 44° 30'. Mit dieser Stromstärke ergaben sich folgende Resultate:

Länge des Bogens = 6 Scalentheile:		Widerstand desselben	= 6,2
do.	do.	do.	= 5,9
do.	do.	do.	= 5,6.

Hieraus ergiebt sich: $a = 5{,}3$ und $b = 0{,}15$.

Wird hieraus die elektromotorische Kraft D berechnet, so ergiebt sich dieselbe:

$$D = \frac{5{,}3\,E}{14{,}68} = 5{,}21.$$

Da 4,45 und 5,21 innerhalb der Gränzen der möglichen Beobachtungsfehler einander gleich sind, so ergiebt sich auch aus dieser Versuchsreihe, dafs D von der elektromotorischen Kraft der Säule unabhängig ist.

10. Aus dem Obigen folgt, dafs D geringer ist, wenn zu den Polspitzen Kupfer angewendet wird, als wenn dieselben aus fester und harter Kohle bestehen. Dieses dürfte darauf beruhen, dafs das Kupfer sich vor dem Zerreifsen in einem geschmolzenen oder halbgeschmolzenen Zustande befindet, in Folge dessen die mechanische Arbeit, welche der Strom bei dem Zerreifsen ausübt, geringer wird. Es wurden auch mit Kohlen von sehr loser Beschaffenheit einige Versuche angestellt; bei diesen aber waren keine vollkommen constante Resultate zu erhalten, weshalb ich dieselben der Mittheilung nicht für werth erachtet habe. Inzwischen zeigten doch diese Versuche, dafs D bei den lockeren Kohlensorten kleiner war als bei den harten. Die Versuche, welche mit Zinn gemacht wurden, ergaben ebenfalls für D einen geringeren Werth; die mit diesem Metalle erhaltenen Resultate waren aber unsicher, weil das in Menge

gebildete Zinnoxyd die Ruhe des Lichtbogens störte und Schwankungen in der Stromstärke veranlafste.

Da die beiden Polspitzen eine verschiedene Temperatur haben, so wäre es wohl möglich, dafs eine thermo-elektrische Kraft in dem Lichtbogen thätig wäre. Ueberdiefs wird wahrscheinlich die in der Luft befindliche Feuchtigkeit von dem galvanischen Strome zerlegt, und wenn die Zerlegungsproducte, Wasserstoff und Sauerstoff, auf die Polspitzen niedergeschlagen werden, würde daraus ein Polarisationsstrom in umgekehrter Richtung gegen den Hauptstrom entstehen. Wenn aber auch diese beiden Elektricitätsquellen im Lichtbogen vorhanden sind, so können doch beide zusammen nur einen unbedeutenden Bruchtheil der oben gefundenen elektromotorischen Kraft D ausmachen, selbst wenn man voraussetzt, dafs die Polarisation ihr Maximum der Stärke erreicht. Um alle Polarisation zu entfernen, müfsten die Versuche in einem luftleeren Raume angestellt werden oder in einem Gase, welches von dem Strome nicht zerlegt wird.

VIII. *Neue Theorie der elektrischen Erscheinungen; von W. Hankel;*

(Aus den Berichten d. K. Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften 1866, vom Hrn. Verf. übersandt.)

(Fortsetzung von Ann. Bd. 126, S. 466.)

C. Induction.

In den Berichten der math.-phys. Classe der Gesellschaft für 1865 S. 30 ff. habe ich mich bereits in der Kürze über die Art und Weise, wie zufolge der von mir aufgestellten neuen Theorie der elektrischen Erscheinungen die Inductionsströme entstehen, ausgesprochen; ich werde jetzt die an jenem Orte gegebenen allgemeinen Grundlagen weiter

verfolgen, und daraus ebenso, wie dieſs in der Elektrostatik und Elektrodynamik geschehen, auch für die Inductionswirkungen der elektrischen Ströme die mathematischen Gesetze herleiten.

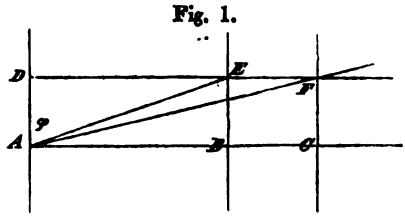
Wenn eine galvanische Kette geschlossen wird, so bedarf der Strom wegen der in seiner Bahn gelegenen Widerstände eine gewisse Zeit, um das den gegebenen Verhältnissen der elektromotorischen Kräfte und Widerstände entsprechende Maximum seiner Intensität zu erreichen. Während dieses allmähligen Anwachsens des Stromes breiten sich die von ihm ausgehenden Schwingungen in den umgebenden Raum aus, und besitzen, wenn der Strom eine constante Intensität angenommen hat, an jeder Stelle des Raumes eine bestimmte Gröſse, die sich nach den in der früheren Mittheilung gegebenen Erörterungen berechnen läſst. Es sey ds ein Element des stromführenden Leiters, dessen Halbmesser wir ebenso wie früher $= 1$ annehmen, und ω die auf seinem Umfange vorhandene, als Maafs der Intensität dienende Tangentialgeschwindigkeit: so ist (nach S. 24 der Berichte von 1865) die von ds an einem Punkt (r, q) des umgebenden Raumes übertragene Geschwindigkeit $= \frac{\omega}{r^2} \sin q$, wenn r den Abstand des betrachteten Punktes von der Mitte des Elementes ds, und q den Winkel bedeutet, welchen die von (r, q) nach der Mitte des Elementes ds bildet.

Ueber diesen Punkt (r, q) sind nun aber alle von ds während des Anwachsens des Stromes von Null bis ω ausgesandten Schwingungen hinweggegangen, und haben auf den in ihm befindlichen Aether ihre Wirkungen ausgeübt: unter geeigneten Umständen werden durch dieselben selbstständige Schwingungen (Inductionsströme) entstehen können. Es tritt uns daher zuerst die Aufgabe entgegen, die Summe aller während des Anwachsens eines Stromes von Null bis ω auf den in einem Punkte seiner Umgebung befindlichen Aether ausgeübten Wirkungen zu berechnen.

Wir beginnen mit dem einfachsten Falle, wo $q = 90^0$

ist, der betrachtete Punkt B (Fig. 1) also auf der in der Mitte A von ds errichteten Senkrechten im Abstande

Fig. 1.



$AB = r$ liegt. Es handelt sich nun darum, die Summen der Wirkungen zu finden, welche ein in ds (in A) entstehender Strom, dessen Schwingungen um das Element ds oder die Linie AD als Axe erfolgen, während seines Anwachsens von Null bis zur Intensität ω im Punkte B erzeugt hat. Wir werden offenbar dieselbe Summe der Wirkungen erzielen, wenn wir den Strom in ds bereits zu dem constanten Werthe ω angewachsen denken, und den Punkt B zuerst in unendlichem Abstande auf der Linie AB annehmen, dann aber auf derselben bis zum Abstande $AB = r$ heranrücken; bei dieser Bewegung des Punktes gehen nämlich alle Zwischenstufen der Intensität von Null bis $\frac{\omega}{r^2}$, wie solche schliefslich in B statt hat, über ihn hinweg, ebenso als wenn der Punkt in B geruht hätte, und in ds ein Strom von Null bis ω angewachsen wäre.

Während r den Abstand AB bedeutet, sey ϱ der veränderliche Abstand AC, in welchem sich der betrachtete Punkt bei seiner Annäherung successive befindet. Im Abstande ϱ ist die Wirkung des constanten Stromes $\frac{\omega}{\varrho^2}$; um nun die Summe aller vom Strome auf dem Wege von $\varrho = \infty$ bis $\varrho = r$ ausgeübten Wirkungen zu erhalten, ist jener Ausdruck mit $d\varrho$ zu multipliciren und von $\varrho = \infty$ bis $\varrho = r$ zu integriren, was den Werth $-\frac{\omega}{r}$ giebt.

Liegt der betrachtete Punkt nicht auf der Linie AC, sondern in E (Fig. 1), wo die Linie AE mit AD den Winkel φ bildet: so führt eine ähnliche Rechnung zu

dem Werthe der gesammten Einwirkungen, welche der in A von Null bis i anwachsende Strom auf den Punkt E ausgeübt hat. Wir denken uns den Punkt E auf einer mit AC parallelen Linie DF bis ins Unendliche fortgerückt, und führen ihn dann auf derselben wieder nach E, während in ds (in A) der constante Strom i besteht. Ist F der veränderliche Ort des Punktes auf der Linie DF, so wird die von jenem Strome in F ausgeübte Wirkung durch $\frac{i}{AF^2}\sin DAF$ ausgedrückt. Bezeichnen wir den Abstand der beiden Parallelen DF und AC mit x, den Abstand DF, wie zuvor, mit ξ: so ist $AF^2 = x^2 - \xi^2$, $\sin DAF = \frac{x}{\sqrt{x^2-\xi^2}}$, und $\frac{i}{AF^2}\sin DAF = \frac{ix}{(x^2-\xi^2)^{\frac{3}{2}}}$. Dieser letztere Ausdruck ist nun mit $d\xi$ zu multipliciren und von $\xi = x$ bis $\xi = DE = r\sin\varphi$, wenn r den Abstand AE bedeutet, zu integriren. Es ergiebt sich derselbe Werth wie zuvor, nämlich $-\frac{i}{r}$.

Ist also bei einer beliebigen Lage des betrachteten Punktes E sein Abstand von dem Elemente ds so beträgt die Summe der Wirkungen eines in ds von Null bis i wachsenden Stromes auf den in jenem Punkte vorhandenen Aether $-\frac{i}{r}$.

Aus diesem Ausdruck lässt sich durch Differentiation der Betrag der Wirkung berechnen, welche in jenem Punkte durch einen unendlich kleinen Zuwachs der Stromstärke oder durch irgend eine unendlich kleine Ortsveränderung des Punktes hervorgebracht wird. Aendert sich die Stromstärke um di, so erhalten wir die dadurch erregte Wirkung $= -\frac{di}{r}$. Aendert der Abstand r eine Aenderung um dr, so ist die dieser Aenderung entsprechende Wirkung $= \frac{i\,dr}{r^2}$.

[illegible] Veränderung der Stromstärke

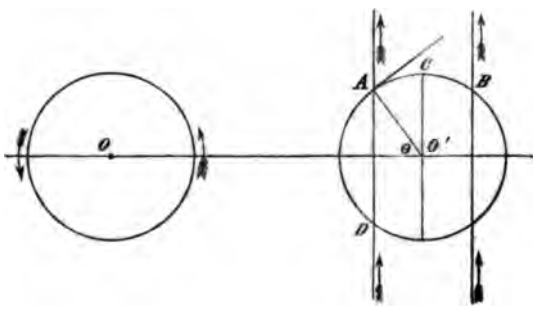
Wenn die von einem Strome ausgehenden Schwingungen Inductionsströme erregen sollen, so müssen dieselben

1) Die Richtung der Bewegung ist [illegible] parallel den Ebenen [illegible] und die ausgehenden Schwingungen [illegible]

wie bereits im Eingange bemerkt, auf einen Leiter treffen, in welchem sie selbstständige Schwingungen hervorrufen können.

Wir wollen zunächst, ähnlich wie in der Elektrodynamik, den einfachsten Fall betrachten, wo das Strom- und Leiterelement, ds und ds', einander parallel sind, und auf der Verbindungslinie ihrer Mitten senkrecht stehen. Legen wir durch die Mitten beider Elemente senkrecht auf ihre Richtung Querschnitte, so liegen dieselben in einer Ebene: es sey O (Fig. 2) der Querschnitt des stromführenden und

Fig. 2.



O' der Querschnitt des andern Leiters. Wir nehmen, wie dieſs auch früher geschehen, beide Querschnitte als Kreise vom Radius $= 1$, und denken uns den Leiter O' als eine hohle Röhre, deren Querschnitt eben durch den Kreis um O' dargestellt wird. Es sey ferner, ebenso wie früher, der Abstand $OO' = r$ sehr beträchtlich gegen den Halbmesser der beiden Kreise, so dafs wir (vergl. S. 25 der Berichte für 1865) die von O ausgehenden Schwingungen während ihres Durchganges durch den Leiter O' als geradlinig und innerhalb des Kreises O' gleich stark betrachten können. Besitzen die Schwingungen um O die Richtung des der Figur 2 beigezeichneten Pfeiles, so erfolgen auf die einzelnen Punkte des Querschnittes O' die Einwirkungen senkrecht gegen die Linie OO', in der Richtung von unten nach oben. Die auf ein Element der Oberfläche, z. B. auf A ausgeübte Wirkung kann aber nicht vollständig zur Erzeugung einer

um D rotirenden Schwingung verwandt werden; sie mufs erst nach der Richtung der Tangente in A zerlegt werden. Ist Θ der Winkel zwischen $O'O$ und $O'A$, so wird die Componente der Wirkung parallel der Tangente durch Multiplication mit $\cos\Theta$ erhalten.

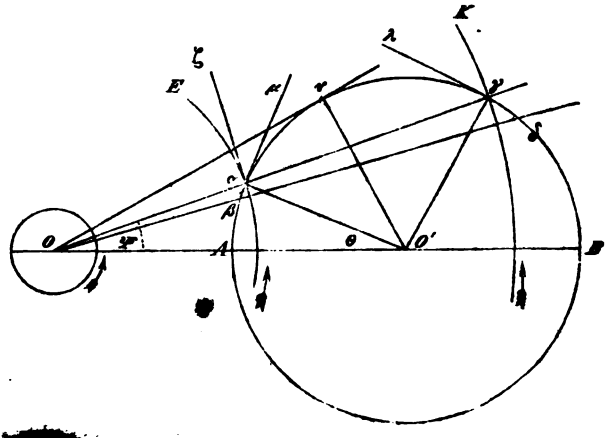
Man sieht sogleich, dafs die Wirkungen der von O ausgehenden Schwingungen auf zwei gegen den verticalen Halbmesser $O'C$ symmetrisch gelegene Oberflächenelemente, wie AB, gleiche und entgegengesetzte Rotationen des Aethers in dem Leiter O' hervorzubringen streben, und also beide bei gleichzeitigem Vorhandenseyn sich aufheben; woraus folgt, dafs in dem ruhenden Elemente O' durch einen constanten Strom in O keine Induction, keine elektromotorische Kraft erzeugt werden kann[1]).

1) Oben wurde der Einfachheit wegen die Annahme gemacht, dafs der Abstand r gegen den Halbmesser des Drahtes O' sehr grofs sey, und dafs wir innerhalb seines Querschnittes die Wirkungen als constant betrachten können. Diese Annahme liegt allen bisherigen Untersuchungen über elektrodynamische Wirkungen und Inductionsströme zu Grunde, insoweit sie die Leiter als linear betrachten.

Es ist jedoch auch nicht schwierig den Beweis zu führen, dafs die oben ausgesprochene Folgerung, wonach ein constanter Strom in einem ruhenden Leiter keinen Inductionsstrom erzeugen kann, noch richtig bleibt, wenn wir die Drähte in gröfsere Nähe bringen und die obige Voraussetzung also nicht mehr zulässig ist.

O (Fig. 3) sey der Querschnitt des stromführenden, O' der Quer-

Fig. 3.



Anders ist dieſs aber, wenn der Strom in O seine Intensität ändert, also z. B. $d\omega$ wächst, dann trifft dieser Zuwachs zuerst die linke Hälfte des Querschnittes O', und seine Wirkung auf jedes Oberflächenelement des linken Halbkreises wird erst später durch die gleichgroſse Wirkung auf das entsprechende Element der rechten Hälfte aufgehoben. Jede einzelne Wirkung auf ein Element der linken Hälfte besteht also so lange fort, bis das entsprechende Element der rechten Hälfte erreicht ist, oder bis die Schwingungen sich um die Strecke $2 \cos \Theta$ forgepflanzt haben.

Nach dem Früheren ist nun die Summe der Wirkungen eines Zuwachses $d\omega$ des Stromes auf einen um r entfernten Punkt $= -\frac{d\omega}{r}$; im Punkte A erzeugt dieselbe eine elektromotorische Kraft $-\frac{d\omega}{r} \cos \Theta$; ebenso groſs und in gleichem Sinne gerichtet ist dieselbe im Punkte D. Fassen wir die entsprechenden oberen und unteren Punkte zusammen, so

schnitt des stromleeren Leiters, und beide Querschnitte liegen wieder wie oben, in einer Ebene. Berechnen wir die innerhalb des unendlich schmalen Streifens $\gamma O \delta$ liegenden Wirkungen auf die Theile $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ der Oberfläche, so ergeben sich diese gleich: es wachsen nämlich einerseits die Theile $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$, die wir als zwei kleine antiparallele Linien betrachten können, proportional dem Abstande ihrer Mitte von O, und andererseits stehen die gesammten Wirkungen des Stromes $\left(-\frac{\omega}{r}\right)$ im umgekehrten Verhältnisse derselben Abstände, so daſs das Element $\alpha\beta$ dieselbe Einwirkung empfängt, wie das Element $\gamma\delta$. Nun bilden die Tangenten $\alpha\mu$ und $\gamma\lambda$ in den Punkten α und γ, nach denen jene Wirkungen zerlegt werden müssen, mit der Sehne $\alpha\gamma$, und also auch mit den auf $\alpha\gamma$ senkrechten Bewegungen der von O ausgehenden Schwingungen gleiche Winkel. Werden die in den Richtungen αE und γK wirkenden Kräfte nach der Richtung der Tangenten $\alpha\mu$ und $\gamma\lambda$ zerlegt, so entstehen zwei gleich groſse, zu entgegengesetzten Rotationen antreibende Kräfte, die sich also gegenseitig aufheben. Ist $O\nu$ eine Tangente an den Kreis O', und theilen wir den Kreis O' durch von O ausgehende Strahlen in schmale Streifchen, so werden alle auf die zwischen A und ν liegenden Oberflächenelemente ausgeübten Wirkungen durch die auf sämmtliche zwischen ν und A befindliche Elemente ausgeübten vernichtet, und es kann also keine Schwingung im Leiter O' eintreten. Ein Gleiches gilt für die untere Hälfte des Kreises.

erhalten wir die Summe der Wirkungen auf je zwei in der oberen und unteren Hälfte einander entsprechende Punkte $= -2\frac{d\omega}{r}\cos\Theta$. Die Dauer dieser Wirkung, bevor sie durch die gleich grofse und entgegengesetzt gerichtete der rechten Seite aufgehoben wird, ist bei der während des Durchganges durch den Draht jedenfalls als gleichförmig zu betrachtenden Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität proportional mit $2\cos\Theta$. Um die durch die Einwirkung auf die ganze Oberfläche O' erzeugte elektromotorische Kraft zu erhalten, mufs also der Ausdruck $-\frac{2d\omega}{r}\cos\Theta$ mit $2\cos\Theta$ und $d\Theta$ multiplicirt und sodann von $\Theta = o$ bis $\Theta = \frac{\pi}{2}$ integrirt werden. Die Integration giebt $-\frac{\pi d\omega}{r}$; die vom Elemente ds (in O) im Element ds' (in O') erzeugte elektromotorische Kraft ist also proportional mit $-\frac{d\omega}{r}$ [1]).

1) Um absolute Werthe zu erhalten, müfste die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bekannt seyn. Uebrigens ist im Allgemeinen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gröfser als die Rotationsgeschwindigkeit.

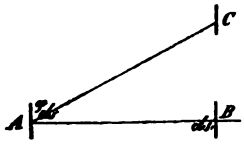
Oben wurde der Einfachheit wegen die Inductionswirkung für den Fall hergeleitet, wo der Abstand r der beiden Drähte gegen den Halbmesser des inducirten Leiters sehr grofs war, und infolge dessen die Wirkungen des Stromes innerhalb des Leiters als constant betrachtet werden durften. Es soll jetzt die Inductionswirkung auch für den oben S. 612 in der Anmerkung behandelten Fall, wo die eben erwähnten Bedingungen nicht mehr als erfüllt betrachtet werden können, berechnet werden.

In Fig. 3 bedeute der Kreis um O den Querschnitt des stromführenden, der Kreis um O' den in derselben Ebene liegenden Querschnitt des inducirten Leiters, dessen Halbmesser $O'\alpha = a$ sey, während der Abstand $OO' = r$ gesetzt werde. Ferner bezeichne wie zuvor Θ den Winkel, welchen der nach einem Punkte des Umfanges α des Kreises um O' gezogene Radius mit der Verbindungslinie der beiden Mittelpunkte O' bildet, und ϱ den Abstand $O\alpha$.

Die auf den Punkt α ausgeübte Wirkung ist $-\frac{d\omega}{\varrho}$, gerichtet nach der im Punkte α an den Kreis αE gezogenen Tangente $\alpha\zeta$; sie mufs nach der Richtung der Tangente $\alpha\mu$ an den Kreis um O' zerlegt wer-

Während im Vorhergehenden die beiden Elemente ds in A und ds' in B einander parallel waren, und senkrecht gegen ihre Verbindungslinie AB standen, soll jetzt das Element ds' zwar noch mit dem Element ds parallel bleiben, dagegen von B nach C (Fig. 4) versetzt werden, so dafs die Verbindungslinie AC mit der Richtung der Elemente den Winkel φ bildet. Bezeichnet r den Abstand der beiden Elemente AC, so ist nach S. 610 die Wirkung eines Zuwachses $d\omega$ auf die in C befindlichen Aether-

Fig. 4.



den, und diese Componente ist $= -\frac{d\omega}{\varrho}\cos\zeta\alpha\mu = -\frac{d\omega}{\varrho}\cos(\Theta+\psi)$, wenn ψ den Winkel $\alpha OO'$ bedeutet. Die Wirkung dauert fort, bis die von O ausgehende Schwingung sich bis γ ausgebreitet hat, besteht also während eines mit $\alpha\gamma = 2a\cos(\Theta+\psi)$ proportionalen Zeitraumes. Um die Gröfse der auf den oberen Halbkreis ausgeübten Inductionswirkung zu finden, mufs daher der vorstehende Ausdruck noch mit $2a\cos(\Theta+\psi)$ und dem Bogenelement $a\,d\Theta$ multiplicirt und dann zwischen den betreffenden Gränzen integrirt werden. Die untere Gränze ist $\Theta = 0$, die obere $\Theta = \text{arc. cos}\frac{a}{r}$ (vergl. die Anmerkung auf S. 613), d. h. dem Punkte ν entsprechend, wo die von O an den Kreis um O' gezogene Tangente diesen Kreis berührt. Für den unteren Halbkreis sind die Gränzen dieselben; der Ausdruck für die Inductionswirkung auf den ganzen Kreis ist also

$$-4a^2 d\omega \int_{\Theta=0}^{\Theta=\text{arc. cos}\frac{a}{r}} \frac{\cos^2(\Theta+\psi)\,d\Theta}{\varrho}$$

oder da

$$\cos(\Theta+\psi) = \frac{r\cos\Theta - a}{\sqrt{r^2+a^2-2ra\cos\Theta}}$$

und

$$\cos^2(\Theta+\psi) = 1 - \frac{r^2\sin^2\Theta}{r^2+a^2-2ra\cos\Theta}$$

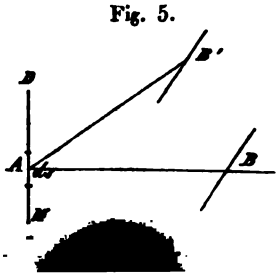
$$-4a^2 d\omega \left\{ \int_{\Theta=0}^{\Theta=\text{arc. cos}\frac{a}{r}} \frac{d\Theta}{\sqrt{r^2+a^2-2ra\cos\Theta}} - r^2 \int_{\Theta=0}^{\Theta=\text{arc. cos}\frac{a}{r}} \frac{\sin^2\Theta\,d\Theta}{(r^2+a^2-2ra\cos\Theta)^{\frac{3}{2}}} \right\}.$$

theilchen $= -\frac{d\omega}{r}$, also unabhängig von φ. Da nun das Element ds' mit ds parallel ist, und die von ds ausgehenden Schwingungen um ds als Axe erfolgen, so haben diese Schwingungen gegen den Querschnitt des Leiters in ds' genau dieselbe Lage wie zuvor, d. h. sie geschehen in der Ebene des Querschnittes dieses Leiters. Es werden also dieselben Schlüsse gelten wie zuvor, und die Inductionswirkung des Elementes ds auf ds' als Folge des Wachsens des Stromes um $d\omega$ wird, ebenso wie zuvor, mit $-\frac{d\omega}{r}$ proportional seyn.

Ist der Zuwachs $d\omega$ des Stromes nicht positiv, sondern negativ, nimmt also der Strom in ds um $d\omega$ ab, so treffen seine stärkeren Schwingungen zuletzt die rechte Hälfte des Querschnittes O' (Fig. 2), und die Zeit, während welcher sie noch in einem Element B fortbestehen, nachdem sie das entsprechende Element A der linken Hälfte verlassen haben, also die Zeit, während welcher sie zur Erzeugung eines Inductionsstromes wirksam sind, ist gleichfalls wie zuvor mit $2 \cos \Theta$ proportional. Man erkennt daher leicht, dafs eine Abnahme des Stromes denselben Effect, nur in umgekehrter Rotation hervorbringen mufs, wie eine Zunahme um die gleiche Gröfse; während beim Wachsen des ursprünglichen Stromes der Inductionsstrom die entgegengesetzte Richtung hat als jener, erhält er bei der Abnahme die gleiche Richtung mit ihm.

Bisher waren die Richtungen der beiden Elemente ds und ds' einander parallel; es mufs noch untersucht werden, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn die Richtungen der Elemente ds und ds' (Fig. 5) einen Winkel mit einander bilden. Die von dem stromführenden Elemente ds ausgehenden Schwingungen erfolgen um ds oder DH als Axe, also in Ebenen, welche auf der Linie DH senkrecht stehen.

Fig. 5.



Treffen diese Schwingungen auf ein Leiterelement ds' in B oder B', das mit dem Elemente ds den Winkel χ bildet, so können dieselben nicht vollständig zur Erzeugung von Schwingungen um ds' verwandt werden; sie müssen vielmehr erst nach der Ebene des auf ds' senkrechten Querschnittes zerlegt werden, indem nur dieser Theil Schwingungen um ds' als Axe hervorbringen und also bei der Bildung von Inductionsströmen wirksam seyn kann. Die Gröfse desselben wird aus der vollen Wirkung $-\frac{d\omega}{r}$, wie sie auf ein mit ds paralleles Element stattfindet, durch Multiplication mit $\cos\chi$ erhalten, und ist

$$= -\frac{d\omega}{r}\cos\chi.$$

Sind also zwei Leiter von beliebiger Form gegeben, deren Elemente ds und ds' darstellen, und wächst der im ersten vorhandene Strom um $d\omega$, so entsteht im zweiten eine Inductionswirkung, die mit $-d\omega \iint \frac{\cos(ds, ds')}{r}\, ds\, ds'$ proportional ist, wenn (ds, ds') den Winkel bezeichnet welchen die Richtungen je zweier Elemente ds und ds' mit einander bilden, und die Integrale zwischen den jedem Leiter zukommenden Gränzen genommen werden. Wächst der Strom von Null bis ω, so ist der Integralwerth der elektromotorischen Kraft proportional mit $-\omega \iint \frac{\cos(ds, ds')}{r}\, ds\, ds'$. Das zuvor gefundene Elementargesetz giebt also durch Integration das von Neumann für geschlossene Ströme aufgestellte Potential.

b. Induction durch Ortsveränderung bei constantem Strome.

Wenn in einem Drahte, dessen Querschnitt O (Fig. 3) darstellt, ein constanter galvanischer Strom fliefst, so bildet sich um diesen Draht ein gleichfalls constant bleibendes System von Schwingungen; und es ist oben S. 613 (Anmerkung) gezeigt worden, dafs in einem in diesem Systeme irgend wo ruhenden Leiter O' keine selbstständige Schwingun-

gen, wie sie zur Erzeugung von Inductionsströmen erforderlich sind, entstehen können.

Diefs ändert sich jedoch, wenn der Strom in O dem Leiter O' genähert oder von ihm entfernt wird. Gesetzt es werde der Querschnitt O dem Querschnitte O' um dr genähert, so erleidet das zuvor bezeichnete System von Schwingungen eine Modification. Die in dem letzten Zeittheilchen vor der Verschiebung des Querschnittes O ausgehenden Schwingungen gleichen, da der Strom als constant vorausgesetzt ist, den in den früheren Momenten ausgesandten und entsprechende Oberflächenelemente, wie $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ (Fig. 3), werden dadurch zu gleichen aber entgegengesetzt gerichteten Rotationen angetrieben, so dafs kein Inductionsstrom sich bilden kann. Wird aber O dem O' um dr genähert, so langen die beim Eintritt in die neue Lage ausgesandten Schwingungen in stärkerem Grade in $\alpha\beta$ an als zuvor, und werden also durch die noch in der früheren Stärke in $\gamma\delta$ vorhandenen Schwingungen in ihrem Antriebe zur Rotation um O' nicht vollständig aufgehoben; eine solche Aufhebung kann vielmehr erst eintreten, wenn die von der neuen Lage ausgesandten Schwingungen im Element $\gamma\delta$ angelangt sind. Die Gröfse dieses Unterschiedes wird aber nach S. 611 gemessen durch $\frac{\omega\, dr}{r^2}$, wenn ω die Intensität des constanten Stromes oder die Rotationsgeschwindigkeit auf dem Querschnitte vom Halbmesser 1 bezeichnet.

Betrachten wir wieder den einfachsten in Fig. 2 dargestellten Fall, wo der Halbmesser des Querschnittes $O' = 1$ und gegen den Abstand r verschwindend klein ist. Dann werden die von O in der um dr genäherten Lage ausgehenden Schwingungen ihre Wirkung zur Erzeugung von selbstständigen Schwingungen in O' verwenden, bis die von eben dieser Lage ausgehenden Schwingungen in B angelangt sind. Wir haben daher ebenso wie S. 615 den Ausdruck $\frac{\omega\, dr}{r^2}$ mit $2\cos^2\Theta\, d\Theta$, oder wenn wir die entsprechenden Elemente der oberen und unteren Hälfte des Kreises um O' zusam-

menfassen, mit 4 $\cos^2\Theta d\Theta$ zu multipliciren und von $\Theta = o$ bis $\Theta = \frac{\pi}{2}$ zu integriren, so dafs wir erhalten $\frac{\pi\omega dr}{r^2}$, wonach also die Induction mit $\frac{\omega dr}{r^2}$ proportional ist.

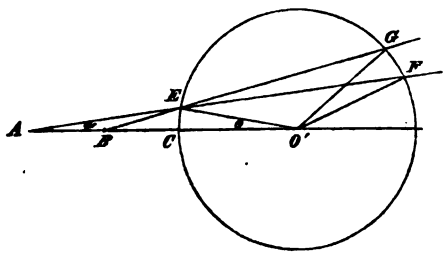
Bisher waren die beiden Elemente ds und ds', deren senkrechte Querschnitte die Kreise O und O' (Fig. 2) darstellen, einander parallel und senkrecht auf der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte, wie A und B in Fig. 4. Bei Rücksicht auf die früheren Erläuterungen (S. 615 und 616) erkennt man aber sofort, dafs eine Verschiebung des Elementes ds' von B nach C (Fig. 4) an dem obigen Ausdrucke nichts ändert, wenn die Elemente ds und ds' noch parallel bleiben; dafs dagegem, wenn die beiden Elemente ds und ds' nicht mehr parallel sind, sondern (Fig. 5) mit einander den Winkel χ bilden, ebenso wie früher der obige Ausdruck noch mit $\cos\chi$ zu multipliciren ist.

Suchen wir die Gröfse der Inductionswirkung, welche durch eine Annäherung des Stromes von $r = \infty$ bis $r = r$ erfolgt, so erhalten wir $-\frac{\omega}{r}\cos\chi$, d. h. gerade denselben Werth, als wenn das Element ds im Abstande r ruhig gestanden und der Strom in ihm von Null bis ω gewachsen wäre[1]).

1) Die Bestimmung der Induction für den Fall, wo der Halbmesser α des Querschnittes O' gegen den Abstand r keine verschwindende Gröfse ist, läfst sich am leichtesten aus dem S. 615 gegebenen Ausdrucke herleiten.

Der Kreis um O' (Fig. 6) stelle den Querschnitt des Leiterelementes,

Fig. 6.



und A den Mittelpunkt des Querschnittes des stromführenden mit O'

Im Vorstehenden war das Leiterelement als ruhend, die stromführende dagegen als bewegt vorausgesetzt worden. Auf diesen Fall läfst sich der andere, wo das stromführende Element ruht und das Leiterelement bewegt wird, zurückführen, indem man beiden Elementen gemeinschaftlich eine der Geschwindigkeit des Leiterelementes gleiche, aber entgegengesetzt gerichtete Geschwindigkeit beilegt; dadurch wird das Leiterelement das ruhende und das stromführende

in derselben Ebene liegenden Elementes in seiner ursprünglichen Lage dar, und es werde dann der Strom in A um das Stück $dr = AB$ dem Querschnitte O' genähert.

Haben r, ϱ, Θ und ψ dieselben Bedeutungen wie in der Anmerkung auf S. 614, so ist die Inductionswirkung, welche durch das Anwachsen eines Stromes von Null bis ω auf den Leiter O' ausgeübt wird,

$$-4a^2\omega\int_{\Theta=0}^{\Theta=\text{arc. cos}\frac{a}{r}}\frac{\cos^2(\Theta+\psi)d\Theta}{\varrho}$$

Aus diesem Ausdrucke ergiebt sich durch Differentiation nach r der Betrag der Induction, welche bei constantem Strome ω in O' durch eine Aenderung des Abstandes der Mittelpunkte des stromführenden und des inducirten Drahtes um dr entsteht

$$=4a^2\omega\left\{\int_{\Theta=0}^{\Theta=\text{arc. cos}\frac{a}{r}}\frac{\cos^2(\Theta+\psi)d\Theta}{\varrho^2}\,\frac{d\varrho}{dr}\,dr-\int_{\Theta=0}^{\Theta=\text{arc. cos}\frac{a}{r}}\frac{1}{\varrho}\,\frac{d.\cos^2(\Theta+\psi).d\Theta}{d\psi}\,\frac{d\psi}{dr}\,dr\right\}.$$

Die bei der Differentiation nach r auf die Gränzen bezüglichen Glieder werden Null, weil die untere Gränze constant ist, die obere aber an dem Orte des Minimums der Wirkung ($=0$) liegt. Man sieht leicht, dafs das erste Glied des vorstehenden Ausdruckes die Inductionswirkung darstellt, welche eintreten würde, wenn bei der Annäherung um AB die Schwingungen stets von A ausgingen, und also EF die für ihre Wirkung in Rechnung zu ziehende Strecke wäre. Damit würde aber die Zeit der Einwirkung zu grofs gesetzt seyn, indem die Wirkung der am Ende der Verschiebung von B ausgehenden Schwingungen schon nach dem Durchlaufen der Strecke EG aufhört; die durch die Aenderung des Winkels ψ erzeugte Verkürzung in der Dauer der Einwirkung bringt das zweite Glied des obigen Ausdrucks in Rechnung.

Element das bewegte, während durch die Hinzufügung einer beiden Elementen gemeinschaftlichen Bewegung die Inductionsverhältnisse nicht geändert werden.

IX. *Ueber die thermoelektrischen Eigenschaften des Bergkrystalles; von W. Hankel.*

(Aus d. Berichten d. K. Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften 1866, vom Hrn. Verf. übersandt.)

Bereits im Jahre 1840 konnte ich, gestützt auf eine Reihe von Untersuchungen an Krystallen von Striegau in Schlesien, den Nachweis führen, dafs beim Bergkrystalle drei in ihrer Lage mit den drei Nebenaxen in enger Beziehung stehende elektrische Axen existiren, so dafs bei normaler Ausbildung auf den Prismenflächen sechs abwechselnd positive und negative Pole sich finden. Indefs reichte das damals mir an Krystallen zu Gebote stehende Material nicht hin, die Frage nach der elektrischen Vertheilung am Bergkrystalle vollständig zu lösen. Bei der Wichtigkeit, welche die Thermoelektricität der Krystalle wegen ihres Zusammenhanges mit der Krystallform und der Wärmebewegung, besonders aber beim Bergkrystalle wegen ihrer engen Verknüpfung mit den optischen Vorgängen besitzt, habe ich die weitere Erforschung derselben niemals aus den Augen verloren, sondern nach Möglichkeit das geeignete Material an Krystallen zu beschaffen, sowie die Beobachtungsmittel zu verfeinern gesucht, und ich darf es aussprechen, dafs es mir durch die über eine Reihe von Jahren sich ausdehnenden Versuche gelungen ist, die thermoelektrische Vertheilung am Bergkrystalle vollständig zu ermitteln. Die Zusammenstellung der gewonnenen Resultate bildet den Inhalt der vorgelegten Abhandlung (der siebenten in der Reihe meiner

elektrischen Untersuchungen[1]), und ich bitte um die Erlaubnifs, mit Uebergehung der speciellen krystallographischen und physikalischen Eigenthümlichkeiten des Bergkrystalles, sowie des Beobachtungsverfahrens und der speciellen elektrischen Prüfungen der einzelnen Krystalle, die in der Abhandlung ausführlich erörtert und durch Zeichnungen übersichtlich dargestellt sind, mich hier auf eine kurze Mittheilung der allgemeinen Resultate beschränken zu dürfen. Ich füge nur zuvor noch hinzu, dafs durch die neueren Untersuchungen meine früheren Beobachtungen durchaus bestätigt worden sind.

Die gewöhnliche Krystallform des Bergkrystalles ist ein reguläres sechsseitiges Prisma mit sechsflächiger Zuspitzung an den Enden, wobei jedoch die Pyramidenflächen in ihrer Ausdehnung grofse Ungleichmäfsigkeiten zeigen. Namentlich wechseln sehr häufig drei gröfsere Pyramidenflächen mit drei kleineren ab; ein Umstand, der Veranlassung wurde, die sechsflächige Zuspitzung nicht als die gewöhnliche holoedrische sechsseitige Pyramide, sondern als zwei um 60° oder 180° gegen einander verdrehte Rhomboëder von gleichen Winkeln, deren Flächen eine verschiedene Ausbildung erlangt haben, zu betrachten. Wir wollen diese beiden Rhomboëder oder vielmehr rhomboëderähnlichen Gestalten nach G. Rose als Haupt- und Gegenrhomboëder bezeichnen, wobei im Allgemeinen die Gruppe der gröfseren Flächen dem Haupt-, die Gruppe der kleineren Flächen dem Nebenrhomboëder angehört[2]).

Aufser den Flächen des sechsseitigen Prismas und der Rhomboëder treten häufig noch Abstumpfungen der Seitenecken oben und unten an den abwechselnden Kanten des Prismas auf, die einer sogenannten trigonalen Pyramide angehören, gewöhnlich die Form eines Rhombus haben, und daher kurz Rhombenflächen genannt werden. Diese Rhom-

1) Seitdem erschienen im XIII. Bd. der Abhandl. der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissensch.

2) Weitere Kennzeichen zu ihrer Unterscheidung sind in der Abhandlung angegeben.

benflächen sind meistens parallel ihren Combinationskanten mit den Flächen des Hauptrhomboëders gestreift. Je nachdem nun diese Rhombenflächen am oberen Ende in Bezug auf eine Fläche des Hauptrhomboëders rechts oder links liegen, ist der Krystall ein sogenannter rechter oder linker; ein Unterschied, der sich auch bei der optischen Prüfung durch die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes nachweisen läfst.

Die auch häufig vorkommenden Abstumpfungen der Combinationskanten der Rhombenflächen mit den Flächen des Prismas oder der Rhomboëder rühren von sogenannten trigonalen Trapezoëdern, den viertelflächigen Gestalten der zwölfseitigen Pyramide, her.

Ich wende mich nun zunächst zu den elektrischen Eigenschaften des Bergkrystalles, um an dieselben später Folgerungen in Betreff des Krystallsystems dieses Minerales anzuschliefsen.

1. Thermoelektrische Eigenschaften des Bergkrystalles.

A. An beiden Enden gleich vollkommen ausgebildete Krystalle. Ich setze zunächst einen an beiden Enden vollständig ausgebildeten einfachen Bergkrystall, wie solche in der That möglichst vollkommen in den Höhlungen des körnigen Kalksteines und in den Spalten der Mergelkugeln vorkommen, voraus; er sey begränzt von kurzen Flächen des sechsseitigen Prismas, von den grofsen Flächen der Haupt-, den kleinen Flächen des Gegenrhomboëders und trage oben und unten auf den abwechselnden Kanten des Prismas die sechs Flächen einer trigonalen Pyramide (Rhombenflächen). Je nachdem der Krystall ein sogenannter rechter oder linker ist, liegen die Rhombenflächen auf den einen oder den anderen drei abwechselnden Kanten.

Das allgemeine Gesetz über die elektrische Vertheilung in einem einfachen Bergkrystalle ist nun folgendes: beim Erkalten sind die grofsen Flächen des Hauptrhomboëders zum gröfsten Theile negativ, die kleinen Flächen des Gegenrhomboëders zum gröfsten Theile positiv. Von jeder Flä-

che des Hauptrhomboëders am oberen Ende zieht sich sodann in einer mit den Streifungen der Rhombenflächen (oder wenn solche fehlen, mit den Combinationskanten der Rhombenkanten und der Flächen des Hauptrhomboëders) ungefähr parallelen Richtung eine negative Zone über die Prismenflächen hinab bis zur benachbarten Fläche des Hauptrhomboëders am unteren Ende; in gleicher Richtung geht beim Erkalten eine positive Zone von einer Fläche des Gegenrhomboëders am oberen Ende über die Prismenflächen bis zu der benachbarten Fläche des Gegenrhomboëders am unteren Ende. Aus diesen Angaben läfst sich leicht entnehmen, dafs die beim Erkalten negativen Zonen über diejenigen Prismenkanten hinweggehen, welche keine Rhombenflächen tragen, während die positiven Zonen diejenigen Prismenkanten kreuzen, welche oben und unten die Rhombenflächen tragen.

Beim Erwärmen[1]) ist die elektrische Vertheilung die gerade entgegengesetzte als beim Erkalten; ich begnüge mich daher, im Folgenden stets nur von den elektrischen Vorgängen beim Erkalten zu reden.

Da das obere und untere Ende als genau gleich angenommen wurde, mithin eine Umkehrung des Krystalles, wodurch das zuvor untere Ende zum oberen wird, keine Aenderung im Aussehen des Krystalles erzeugt, so wird auch das Gesetz der elektrischen Vertheilung durch eine solche Umkehrung keine Aenderung erleiden dürfen, was in der That stattfindet. Das zuvor ausgesprochene allgemeine Gesetz bedarf aber noch einiger kleinen Zusätze; ich werde dieselben gleich der Anwendung desselben auf die beiden verschiedenen Modificationen der Bergkrystalle hinzufügen.

a. Sogenannte rechte (elektrisch linke) Krystalle. Die grofsen Flächen des Hauptrhomboëders am oberen Ende sind in der Mitte und auf ihrem linken Rande negativ, auf ihrem rechten Rande schwach positiv (oder unelektrisch oder sehr schwach negativ); am unteren Ende verhalten sie

1) Zur Hervorrufung der elektrischen Polarität ist keine hohe Temperatur erforderlich; gegen 200° hört der Bergkrystall auf, elektrisch zu seyn.

sich ebenso, d. h. sie sind in der Mitte und auf ihrem rechten Rande negativ, am linken Rande schwach positiv (oder unelektrisch oder sehr schwach negativ). Die Vertheilung der Elektricität auf den kleinen Flächen des Gegenrhomboëders ist der auf den grofsen Flächen des Hauptrhomboëders entsprechend, nur hat die Polarität gerade das entgegengesetzte Vorzeichen. Die Prismenflächen werden durch eine ungefähr in der Richtung der von rechts oben nach links unten gehenden Diagonale gezogene Linie in zwei entgegengesetzt elektrische Stücke getheilt; das an den Flächen des Hauptrhomboëders anliegende Stück ist negativ, das an den Flächen des Gegenrhomboëders anliegende positiv.

b. Sogenannte linke (elektrisch rechte) Krystalle. Während bei den sogenannten rechten Krystallen die elektrischen Zonen von rechts oben nach links unten gerichtet waren, geht die Richtung dieser Zonen bei den sogenannten linken Krystallen von links oben nach rechts unten. Die grofsen Flächen des Hauptrhomboëders am oberen Ende sind in ihrer Mitte und auf dem rechten Rande negativ, auf dem linken Rande positiv (oder unelektrisch oder sehr schwach negativ); ebenso verhalten sich diese Flächen am untern Ende, d. h. sie sind in der Mitte und auf ihrem linken Rande negativ, am rechten Rande positiv (oder unelektrisch oder sehr schwach negativ). Entsprechend ist die elektrische Vertheilung auf den kleinen Flächen des Gegenrhomboëders, nur hat die Polarität überall das entgegengesetzte Vorzeichen. Die Prismenflächen sind durch eine ungefähr in der Richtung der von links oben nach rechts unten gehenden Diagonale gezogene Linie in zwei entgegengesetzte elektrische Stücke getrennt, und zwar liegen ebenso wie zuvor die negativen Strecken an den Flächen des Haupt-, und die positiven an den Flächen des Gegenrhomboëders.

B. Krystalle, welche an einem Ende vollkommener ausgebildet sind als an dem andern, oder welche überhaupt nur an einem Ende ausgebildet, mit dem anderen aufgewachsen sind. Es ist ein sehr gewöhnlicher Fall, dafs bei ringsum ausgebildeten Krystallen beide Enden nicht in gleicher Voll-

kommenheit ausgebildet sind, dafs während z. B. das eine Ende drei grofse und drei kleine Flächen in regelmäfsiger Abwechselung zeigt, das andere in eine Schneide endigt; dabei ist dieses letztere Ende gewöhnlich etwas trübe und weniger klar in seiner Masse, erscheint also überhaupt weniger vollkommen als das erstere, was sich auch in Betreff des elektrischen Verhaltens darin entspricht, dafs die Polaritäten gegen das erste Ende hin eine gröfsere Stärke zeigen als am zweiten. Für die elektrische Vertheilung wird daher das erstere vollkommenere Ende maafsgebend seyn, und diese ringsum ausgebildeten Krystalle werden sich alle ebenso verhalten, wie die nur an einem Ende ausgebildeten, am anderen aber aufgewachsenen Individuen; die Prismenflächen dieser Krystalle werden, um es kurz auszudrücken, vorzugsweise unter der Herrschaft des vollkommeneren oder des allein ausgebildeten Endes stehen. Wo im Gleichen die abwechselnden Pyramiden- und Prismenflächen sich Unterschiede finden, weisen auch diese Unterschiede auf eine Zusammengehörigkeit der Prismenflächen mit den Pyramidenflächen am vollkommeneren oder allein ausgebildeten Ende hin.

Auf den Flächen des Haupt- und Gegenrhomboëders am vollkommenern oder allein ausgebildeten Ende ist die Vertheilung der elektrischen Polaritäten genau die zuvor unter *A* angegebene. Von den Flächen des Hauptrhomboëders gehen sodann, wenn wir das soeben genannte Ende als oberes nehmen, negative, und von den Flächen des Gegenrhomboëders positive Zonen in mehr oder weniger schiefen Richtungen abwärts, und zwar sind diese Richtungen bei den sogenannten rechten Krystallen von rechts oben nach links unten, bei den sogenannten linken dagegen von links oben nach rechts unten gewandt. Je nach den Umständen kann die Lage der Zonen so wenig schief seyn, dafs auf manchen Flächen die Gränzen der verschiedenen Zonen mit den Prismenkanten zusammenfallen, d. h. dafs eine unterhalb des Hauptrhomboëders liegende Prismenfläche in ihrer ganzen Erstreckung negativ, und eine unterhalb des Gegenrhomboë-

ders liegende Fläche in ihrer ganzen Ausdehnung positiv erscheint. Dennoch ist aber auch in diesem letzten Falle der Unterschied zwischen den beiden Modificationen der Bergkrystalle leicht zu erkennen: zeigt eine Prismenfläche in ihrer ganzen Erstreckung dieselbe Polarität, so ist die elektrische Erregung bei sogenannten rechten Krystallen am linken Rande stärker als am rechten, bei sogenannten linken dagegen am rechten Rande stärker als am linken: die Prismenflächen verhalten sich dann ähnlich wie die Rhomboëderflächen, wenn auf diesen ebenfalls nur eine Polarität auftritt. Das andere weniger vollkommen gebildete Ende macht seinen Einfluſs je nach seiner Ausbildung mehr oder weniger geltend. Wo beide Enden nicht unterschieden werden können, hat, wie schon oben erwähnt, eine solche Unterscheidung auch in elektrischer Beziehung keine Bedeutung, indem beide Enden in gleicher Weise hervortreten, und der Krystall beliebig umgekehrt werden kann, ohne die elektrische Vertheilung zu ändern[1]).

C. Störungen der regelmäſsigen Vertheilung der elektrischen Polaritäten. Im vorhergehenden Abschnitte wurden die durch mangelhafte oder gar nicht erfolgte Ausbildung des einen Endes der Hauptaxe erzeugten Abweichungen im Auftreten der beiden elektrischen Polaritäten von der bei an beiden Enden gleich vollkommen ausgebildeten Krystallen beobachteten normalen Vertheilung angegeben. Weitere Störungen in der Stärke und der Ausdehnung der verschiedenen elektrischen Zonen entstehen nun durch Zwillingsbildungen, die beim Bergkrystall auſserordentlich häufig auftreten[2]), und das Eigenthümliche haben, daſs sie in ihrer äuſseren Form sich von den einfachen Krystallen nicht unterscheiden; die einzelnen Individuen sind nämlich mit paralle-

1) In der Abhandlung sind die speciellen Untersuchungen an zehn rechten und acht linken Bergkrystallen durch Eintragen der auf den verschiedenen Flächen ausgeführten Messungen in die Netze der betreffenden Krystalle vorgelegt.

2) Nach Descloizeaux gehört ein in seiner ganzen Masse homogener Bergkrystall zu den mineralogischen Seltenheiten.

einander, so wird diese Uebe
mige Zonen übereinander fallen
trischen Polaritäten bewirken, v
Bruchstückes eines Krystalles
durch Schwächung der elektri
mehrfache Abwechselungen in
chen kann[1]).

2. Krystallsystem und Krystal

Ueber das Krystallsystem
unter den Mineralogen bis jet
mung; während Descloizeaux
Hauy's ihn der scalenoëdrisc
des hexagonalen Systemes zuwe
die trapezoëdrisch tetartoëdrisc
mes. Die im Vorstehenden k
Erscheinungen weisen aber mit
die Wahrheit so zu sagen zwi
geführten Ansichten in der Mitt

1) In der Abhandlung sind von drei
stallen die Messungen mitgetheilt; a
wo durch Einschieben geringerer fre

hört zur trapezoëdrisch hemiëdrischen Abtheilung des hexagonalen Sytemes.

Die beiden Rhomboëder oder vielmehr rhomboëderähnlichen Gestalten, die wir bisher als Haupt- und Gegenrhomboëder bezeichnet haben, sind nämlich, wie deutlich die elektrischen Zonen beweisen, als hexagonale Trapezoëder aufzufassen, und zwar ist in den sogenannten rechten Krystallen ein linkes, und in den sogenannten linken Krystallen ein rechtes[1]) Trapezoëder enthalten. Von den vier um den Endpunkt einer Halbaxe gelegenen Flächen gehören nur zwei zu dieser, die beiden anderen aber zu den benachbarten Halbaxen.

Bei allen thermoelektrischen Krystallen ist bis jetzt eine hemimorphische Ausbildung an den polarisch entgegengesetzten Endpunkten der elektrischen Axen beobachtet worden; von dieser bis jetzt ausnahmelos geltenden Regel wird auch der Bergkrystall keine Ausnahme machen dürfen. Der Hemimorphismus verlangt aber durchaus nicht, dafs an den polarisch entgegengesetzten Enden nur von einander völlig verschiedene Gestalten auftreten; es genügt, wie zahlreiche Beispiele am Turmalin, Boracit usw. darthun, wenn krystallographisch gleiche Flächen an den beiden polarisch entgegengesetzten Enden in verschiedener Ausdehnung oder in verschiedenen physikalischen Zuständen (Glanz, Glätte) erscheinen.

Beim Bergkrystall fallen die elektrischen Axen mit den Nebenaxen zusammen, und ist durch diesen Umstand zugleich die physische Existenz dieser Nebenaxen nachgewiesen[2]). Wenn also beim Bergkrystalle ein Hemimorphismus an den polarisch entgegengesetzten Enden der elektrischen Axen auftreten soll, so mufs derselbe an den Endpunkten der Nebenaxen sich zeigen. Lassen wir die hemimorphische Bildung an den entgegengesetzten Endpunkten der Nebenaxen zunächst nur in einer ungleich grofsen Ausdehnung

1) Ueber diese Benennungen s. die Abhandlung.

2) Die daraus für die krystallographischen Betrachtungen sich ergebenden Folgerungen sind in der Abhandlung erörtert.

der zu diesen Endpunkten gehörigen zweiflächigen Ecken des als sechsseitige Pyramiden erscheinenden hexagonalen Trapezoëders sich ausdrücken, so erhalten wir anstatt der scheinbar holoëdrischen sechsseitigen Pyramide eine Form, welche aus zwei zu einander in verwendeter Stellung stehenden rhomboëdrischen Gestalten, die wir oben als Haupt- und Gegenrhomboëder unterschieden haben, zu bestehen scheint. Wird die Hauptaxe eines hexagonalen Trapezoëders unendlich, so entsteht ein gleichseitiges sechsseitiges Prisma, dessen Flächen aber in ihrer ganzen Ausdehnung im Allgemeinen nicht gleichartig sind; die Gränzlinie der beiden ungleichartigen Stücke steht mit der Ausbildung der Enden in engen Zusammenhange.

Je nachdem nun der Bergkrystall ein sogenannter rechter oder linker ist, gehören die Rhomboëderflächen von gleicher Ausbildung entweder in der Richtung von rechts oben nach links unten oder in der Richtung von links oben nach rechts unten zu einander; indefs bietet der bloſse Anblick der Flächen der Pyramide und des Prismas kein Mittel dar, die Richtung, in welcher die zusammengehörigen Flächen liegen, zu bestimmen.

Die geringere Ausdehnung der Flächen des Gegenrhomboëders wies auf eine mindere Ausbildung derjenigen Halbaxen hin, zu denen diese Flächen gehören. Unterwerfen wir die sogenannte gleichschenklige Pyramide zweiter Art dem Hemimorphismus, indem wir nun eine Halbaxe um die andere im Verhältnifs von 1 : 2 verlängern, und lassen dabei diejenigen Axen unverlängert, zu welchen die Flächen des Gegenrhomboëders gehören, und deren minderes Hervortreten eben durch die geringere Ausdehnung dieser Flächen nachgewiesen war: so entsteht eine trigonale Pyramide, deren Flächen (Rhombenflächen) also die oberen und unteren Enden der den eben bezeichneten Halbaxen angehörenden Kanten abstumpfen; diese Kanten sind folglich mit den Flächen des Gegenrhomboëders elektrisch gleichartig, über sie hinweg mufs sich die positive Zone von den oberen Flächen des Gegenrhomboëders zu den unteren Flächen

desselben hinabziehen, wie dieſs in Wirklichkeit statt hat. Die ungleich groſsen Flächen der beiden Rhomboëder deuten zwar auf eine schiefe Lage der Zonen hin, geben aber keine Hinweisung auf die Richtung derselben; andererseits fehlt in den Flächen der trigonalen Pyramide (den sogenannten Rhombenflächen) jede Beziehung zu einer Drehung (oder schiefen Lage), dafür bekunden sie aber einen Unterschied unter den verschiedenen Endpunkten der Nebenaxen; daher vermögen Rhomboëder- und Rhombenflächen nur im Verein den Sinn der Drehung mit Bestimmtheit auszudrücken.

Lassen wir die hexagonalen Trapezoëder selbst hemimorphisch auftreten, so erhalten wir trigonale Trapezoëder, und das mindere Hervortreten derjenigen Halbaxen, an welchen die Rhombenflächen erscheinen, wird neben diesen im Allgemeinen auch die Flächen der trigonalen Trapezoëder erscheinen lassen[1]). Da jedoch der Hemimorphismus nicht absolut verschiedene Gestalten, sondern nur eine verschiedene Ausbildung der Flächen an den entgegengesetzten Enden einer polaren Axe verlangt, so wird ein geringes Auftreten von Flächen der trigonalen Pyramide und Trapezoëder auch an den andern drei abwechselnden Halbaxen nicht absolut ausgeschlossen seyn, und also das Vorkommen der genannten Flächen an mehr als drei abwechselnden Kanten nicht nothwendig auf eine Zwillingsbildung hinweisen.

X. *Elektroskopische Notizen;* *von J. C. Poggendorff.*

(Aus den Monatsberichten der Akad. März 1867).

Bekanntlich hat das Pyroxylin-, Pyroxyl- oder Pyro-Papier aufser einer hohen Entzündlichkeit auch die Eigenschaft durch Reibung mit den meisten organischen Substanzen ungemein stark negativ elektrisch zu werden. Ein Streif dieses Pa-

1) Ein Gleiches gilt auch von dem trigonalen und ditrigonalen Prisma.

piers, zwischen den Fingern hindurch gezogen, ist daher ein in vielen Fällen sehr brauchbares Elektroskop. Der Verf. hat dasselbe oft benutzt, um sich bei Tage von der Richtung des Stroms in der Holtz'schen Elektrisirmaschine zu überzeugen (des Abends ergiebt sie sich schon sehr deutlich aus dem Anblick der Lichtpinsel an der rotirenden Scheibe) oder bei der gewöhnlichen Maschine die Umkehrung nachzuweisen, welche, nach Hrn. Holtz's Entdeckung, die Scheibe derselben in ihrem elektrischen Zustand erfährt, wenn man sie mit einem Spitzen-Kamm bestreicht oder sich bei vollständig abgeleitetem Conductor in Drehung versetzt. Bei negativ elektrischen Körpern ist dieſs Elektroskop unter allen Umständen zuverlässig, weil es von ihnen abgestoſsen wird; bei positiv elektrischen aber ist es nur brauchbar, wenn, wie in genannten Fällen, deren Elektricität so stark ist, daſs sie schon aus bedeutenden Entfernungen wirken, denn in der Nähe wird das Papier auch schon von indifferenten Körpern durch Influenzwirkung angezogen.

Dieser Uebelstand veranlaſste den Verf. darüber nachzudenken, ob es nicht möglich sey, einen Körper zu finden, der ein ähnliches zuverlässiges Elektroskop für positive Elektricität abgeben könne. Anfänglich glaubte er einen solchen in dem von v. Kobell empfohlenen *Gemsbart* zu erblicken, und allerdings ist derselbe brauchbar; allein abgesehen davon, daſs Gemshaar nicht jedem Physiker zu Gebote steht (der Verf. verdankt Hrn. v. K. eine Probe davon), ist es auch für manchen Gebrauch zu subtil, und selbst zu rigid. Ueberdieſs zeigten ihm bald einige in dieser Beziehung angestellten Versuche, daſs dieses Mittel entbehrlich ist, indem es mehr als eine Substanz giebt, welche die gewünschte Eigenschaft besitzt und Jedermann zugänglich ist. Im Verfolge dieser Untersuchung gerieth der Verf. darauf, das Verhalten der Metalle bei der Reibung mit gewissen Isolatoren näher ins Auge zu fassen, und es gelang ihm dabei Gesichtspunkte zu gewinnen, welche diesem schon so vielfach und häufig mit dem widersprechendsten Erfolge behandelten Gegenstand ein neues Interesse verleihen möchten.

Da er die Untersuchung noch fortzusetzen gedenkt, so beschränkt er sich vorläufig auf Mittheilung einiger der hauptsächlichsten Ergebnisse.

Die untersuchten Isolatóren waren: Horngummi (Kamm-Masse), Guttapercha, Kautschuck, Patentgummi, Wachstafft, Wachs (weifses), Colophonium, Schellack, Siegellack, Schwefel, Bernstein, Copal, Seide, Pyroxylinpapier, Collodium und Schiefsbaumwolle, und die damit geriebenen Metalle und Leiter: Graphit, Kohle (Gas-Kohle), Platin, Gold, Palladium, Silber, Quecksilber-Amalgam (Kienmayer'sches und Spiegelfolie), Zinn, Wismuth, Antimon, Kupfer, Zink, Kadmium, Eisen, Blei, Aluminium und Magnesium.

Wiewohl hin und wieder, aus noch nicht aufgeklärten Gründen, einzelne Ausnahmen vorkommen, so glaubt der Verf. doch als allgemeine Regel aufstellen zu können, dafs die sogenannten elektro-negativen Metalle: Platin, Gold, Palladium, Silber usw. die angeführten Isolatoren bei der Reibung *positiv* machen, während die elektro-positiven Metalle: Zink, Kadmium, Eisen usw. dieselben in den *negativen* Zustand versetzen. Ein fast nie versagendes Beispiel dieser Regel bietet das Horngummi dar; gerieben oder vielmehr sanft gestrichen mit Platin wird es positiv, mit Zink oder Eisen dagegen negativ.

Besonders auffallend ist die Wirkung des *Amalgams*. So weit die bisherigen Erfahrungen des Verf. reichen, macht es alle Isolatoren ohne Unterschied positiv. Selbst das Pyroxylinpapier und das Collodium, zwei der negativsten Substanzen, die man kennt, bilden davon keine Ausnahme, und wenn es auch bei der Schiefsbaumwolle manchmal schwer hält sie positiv zu machen, so findet man doch bald, dafs diefs mehr an der faserigen Structur als an der Natur des Stoffes liegt. Sie kann wenigstens positiv werden.

Der Verf. bediente sich hierzu anfangs des auf eingefettetem Leder ausgestrichenen Kienmayer'schen Amalgams. Dabei ist nun freilich nicht gut zu vermeiden, dafs sich Amalgampünktchen abreiben und auf den Isolator setzen. Indefs findet diese Abreibung, von welcher man geneigt seyn

könnte die Wirkung herzuleiten; hauptsächlich nur in der ersten Zeit der Auftragung des Amalgams statt; jemehr dasselbe auf dem Leder eintrocknet, desto mehr nimmt sie ab, und nach 8 oder 14 Tagen ist sie so gut wie ganz verschwunden, sobald der Isolator eine glatte Fläche hat und nur sanft gerieben wird, wobei dennoch die positiv machende Wirkung des Amalgams nicht ausbleibt.

Vollends entfernt man die Abstäubung, wenn man sich des festen Amalgams der Spiegelbelegung bedient, indem man den Isolator sanft zwischen den Rückseiten zweier belegten Spiegelgläser hindurch zieht.

Auf diese Weise kann man sich nun aus Pyroxylin-Papier mit Leichtigkeit ein für positive Elektricität sicher brauchbares Elektroskop darstellen. Man kann diesen Zweck aber auch auf andern Wegen erreichen, zunächst dadurch, dafs man den Papierstreif eine Weile zwischen zwei mit Pelzwerk geriebenen Horngummiplatten gelinde preßt; der Streif wird dann durch Influenz positiv. Noch besser gelingt diefs, wenn man statt des Papiers ein schmales dünnes Seidenband (Marcellin) anwendet, da es die positive Influenz-Elektricität leichter annimmt.

Das Horngummi, welches durch Pelzwerk gerieben, so ungemein negativ elektrisch wird, erlangt durch Reibung mit Amalgam einen Grad von positiver Elektrisirung, der dem des Glases wenig oder gar nicht nachsteht. Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, Elektrisirmaschinen mit Scheiben von Horngummi zu construiren. Der Verf. hat einen derartigen Versuch gemacht, indem er in seiner Maschine die Glasscheibe durch eine solche Gummischeibe ersetzte. Anfangs war die Wirkung in der That auch der des Glases so gut wie gleich; allein sie hielt nicht vor, was er geneigt ist dem Umstande zuzuschreiben, dafs das Amalgam durch den Schwefelgehalt des Horngummi eine allmähliche Zersetzung zu erleiden scheint. Auch zeigte sich, dafs die Schutzblätter von Wachstafft nicht anwendbar sind, weil sie das Horngummi negativ machen, also die Wirkung des Reibzeuges schwächen und selbst umkehren, während sie beim

Glase dieselbe verstärken. Es mufsten, um diesen Uebelstand zu verhüten, Schutzblätter von Pyroxylinpapier genommen werden, die auch bei Glasscheiben gute Dienste thun.

XI. *Ueber eine neue elektrische Bewegungserscheinung; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. Juni 1867).

Bewegungserscheinungen, hervorgebracht durch directe oder indirecte Wirkung elektrischer Ströme, sind schon häufig und unter den mannigfaltigsten Formen beobachtet worden: ich wüfste aber nicht, dafs je von derjenigen die Rede gewesen wäre, von welcher ich mir erlauben will, hier einen kurzen Bericht zu erstatten.

Veranlassung sie zu beobachten, gab mirder Verfolg der elektroskopischen Versuche, deren Resultate ich in der Klassensitzung vom 18. März. d. J. mitgetheilt habe. Unter Anderen beschäftigte ich mich damals mit der Elektricitäts-Erregung bei Reibung des Quecksilbers gegen Isolatoren. Die räthselhaften Anomalien, welche dabei schon von älteren Physikern wahrgenommen wurden und ich in vollem Maafse bestätigt fand, riefen die Frage hervor, ob dieselben auch bei Ausschlufs der Luft stattfinden würden, und so lenkte ich meinen Blick auf den sogenannten *Phosphorus mercurialis*, der bekanntlich in der früheren Geschichte der Elektricität eine so interessante, man könnte sagen ergötzliche Rolle gespielt hat[1]).

Zu dem Ende liefs ich mir einige solche Mercurialphosphore anfertigen, d. h. luftleere Röhren, die eine gewisse Menge Quecksilber enthielten, und die überdiefs, um den elektrischen Zustand des eingeschlossenen Metalls untersuchen

1) Siehe: Riefs, Lehre von der Reibungs-Elektricität Bd. II, S. 148.

zu können, entweder an einem oder an beiden Enden mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehen waren.

Die erste Röhre, welche untersucht wurde, enthielt nur *einen* Draht. Sie leuchtete, im Dunklen geschaukelt, vortrefflich, und mit dem Draht an ein Elektrometer gebracht, bewirkte sie eine heftige Divergenz der Blättchen desselben. Die Divergenz war negativ, also normal.

Um zu sehen, ob eine Elektrisirung der Röhre dieses Resultat verändern würde, bekleidete ich sie nach beiden Enden hin mit einem breiten Streifen Stanniol, und legte sie als luftleere Doppelflasche quer auf die Elektroden der Holtz'schen Maschine.

Der Strom der Maschine änderte aber nichts an dem Zustand des Quecksilbers; es war nach wie vor negativ.

Dagegen glaubte ich, während die Röhre auf den Elektroden lag, eine gewisse Bewegung an dem Quecksilber wahrgenommen zu haben, die aber begreiflich keinen bestimmten Charakter haben konnte, da der Strom in einer solchen Flasche ein hin- und herlaufender ist.

Ich liefs daher einen zweiten Phosphor anfertigen, versehen mit Platindrähten an beiden Enden, und leitete den Strom der Maschine der Länge nach durch die Röhre, welche möglichst horizontal gelegt worden war.

Auch jetzt sah ich wiederum eine Bewegung am Quecksilber, zwar deutlicher und bestimmter als zuvor, aber keineswegs so entschieden, dafs ich sie hätte für eine reelle ausgeben mögen.

Ebenso verhielt es sich mit einer dritten, vierten und selbst fünften Röhre, wiewohl bei dieser letzten die Erscheinung schon eine solche Gestalt angenommen hatte, dafs ich die Ueberzeugung gewann, es mit keiner Täuschung zu thun zu haben.

Eine *sechste* Röhre endlich entfernte jeden Zweifel. Diese Röhre war mit ganz besonderer Sorgfalt zubereitet worden. Sie war nicht allein aufs höchste evacuirt, sondern auch das Quecksilber darin längere Zeit in starkem Sieden gehalten worden, so dafs es, beim Neigen der Röhre, mit

hellem Klang gegen die Enden derselben anschlug. Ueberdiefs war die Röhre an beiden Enden auf eine Strecke von ungefähr 1 Zoll aufrecht gebogen, um die dort eingeschmolzenen Platindrähte während des Stroms aufser Berührung mit dem Quecksilber zu setzen, deshalb, weil ich bemerkt zu haben glaubte, dafs die Beweglichkeit des Quecksilbers durch eine solche Berührung (vielleicht in Folge von Amalgambildung) verringert wird.

Diese Röhre nun, in welcher das Quecksilber einen hohen Grad von Beweglichkeit hatte, wurde mittelst Drahthäkchen an die Elektroden der Maschine gehängt, solchergestalt, dafs ihr mittlerer Theil genau horizontal zu liegen kam. Diefs konnte durch Drehen der Elektroden leicht bewerkstelligt werden, wobei der Quecksilberfaden selbst als Libelle diente; es wurde so lange ajustirt, bis derselbe an jeder Stelle der Röhre in Ruhe verblieb, nicht allein für sich, sondern auch, wenn mit einem Holzstäbchen sanft an die Röhre geklopft wurde.

Nach dieser Ajustirung wurde die Maschine in Thätigkeit gesetzt. So wie der Strom durch die Röhre ging, gerieth auch das Quecksilber in Bewegung und wanderte mit beträchtlicher Geschwindigkeit vom negativen Pol zum positiven. In welcher Richtung ich auch den Strom erregen mochte: immer blieb diefs Resultat unverändert; niemals sah ich eine Ausnahme davon.

Schon bei der fünften Röhre war die Wanderung des Quecksilbers zum positiven Pol eigentlich nicht zu verkennen; aber in Folge einer Adhäsion des Metalls zur Röhrenwand stockte sie häufig, und mufste durch Klopfen unterstützt werden. Bei der letzten Röhre aber war diefs Hülfsmittel ganz überflüssig. Die Bewegung des Quecksilbers war nicht allein bei Fortdauer des Stroms eine stetige und leichte, sondern konnte auch beliebig gehemmt und erneut werden, jenachdem man den Strom unterbrach oder wiederherstellte.

Zu solcher Beweglichkeit des Quecksilbers ist erforderlich, dafs es die Röhre bei horizontaler Lage nicht im gan-

zen Querschnitt ausfülle, was auch bei der Weite der angewandten, die nahe 4 Linien betrug, entweder gar nicht oder nur auf kurze Strecken der Fall war. Eine Ausfüllung von geringer Länge schadet zwar nicht viel, sie bleibt wie ein Pfropf ruhig liegen, bis der freie Faden ganz durch sie hingegangen ist und sie am Ende mitgenommen hat: allein ich richtete es doch meistens so ein, dafs das Quecksilber einen frei liegenden Faden oder Cylinder in der Röhre bildete, über welchen der Strom auch hinweggehen konnte.

Dieser Faden hatte bei den erwähnten Versuchen eine Länge von 4 par. Zoll. Der horizontale Theil der Röhre war 1 par. Fufs lang; folglich hatte der Faden eine Strecke von 8 Zoll zu durchwandern, durchschnittlich gebrauchte er dazu 2 bis 3 Secunden, je nach der Stärke des einigen Stroms.

So wie der Faden sich in Bewegung setzt, ändert er auch seine Gestalt. Er wird bedeutend länger. Bei meinen Versuchen betrug die Verlängerung wenigstens 1 Par. Zoll.

Wenn man den Strom nur pausenweise wirken läfst, so sieht man, dafs sich zuerst das vordere d. h. das dem positiven Pol zugewandte Ende des Fadens in Bewegung setzt, während das hintere noch liegen bleibt. Bei Unterbrechung des Stroms zieht letzteres sich dann nach. Die Bewegung des Fadens hat in diesem Falle grofse Aehnlichkeit mit der eines Blutegels.

Aufserdem zeigt sich bei der Wanderung des Fadens, dafs er auf seiner Oberfläche in einem oscillatorischen Zustand befindlich ist; denn man gewahrt eine Unzahl feiner Querlinien, die offenbar aus Lichtreflex an eben so vielen wellenartigen Erhöhungen und Vertiefungen entspringen [1]).

1) Auch spürt man, wenn man die Röhre während des Stroms sanft mit den Fingern fafst, eine zitternde Bewegung, die indefs wohl mehr elektrisch als rein mechanisch ist, denn die Röhre wird polarelektrisirt. Nähert man ihr, während der Strom durchgeht, ein Elektrometer bis auf etwa einen halben Zoll, so divergirt dasselbe positiv am positiven Ende, und negativ am negativen. Sonderbarerweise ist diese Divergenz, wo-

Das in Rede stehende Bewegungsphänomen ist keineswegs auf kleine Quecksilbermengen beschränkt; im Gegentheil: kleine Mengen bewegen sich nicht, vermuthlich wegen überwiegender Adhäsion zur Röhrenwand. Wenn man durch geeignetes Rütteln und Schütteln kleine Portionen, von 2, 3 oder 4 Linien Länge vom hinteren Ende des Fadens absondert, so sieht man beim Durchgang des Stroms, dafs diese ruhig liegen bleiben, während der gröfsere Rest seine Wanderung ungehindert ausführt.

Bei der angewandten Röhre betrug die in Bewegung gesetzte Quecksilbermasse ungefähr 1 Unze. Ich zweifle aber gar nicht, dafs sie in einer gröfseren Röhre ebensogut auch 1 Pfund und mehr hätte betragen können, da nach meiner Ansicht die bewegende Kraft zum Theil im Quecksilber selber liegt.

Zur Hervorrufung des Phänomens ist ferner ein intensiver oder an Elektricitätsmenge reicher Strom durchaus nicht erforderlich. Der Strom der Holtz'schen Maschine ist schon an sich, was Elektricitätsmenge betrifft, ein schwacher, verglichen mit dem Strom eines Inductoriums oder einer galvanischen Säule. Allein man kann ihn noch bedeutend schwächen, und defsungeachtet thut er seine Wirkung, scheinbar eben so stark als ohne diese Schwächung. Ich habe ihn, bevor er in die luftleere Röhre eintrat, successive geleitet durch eine Luftstrecke von 1 Zoll, durch eine Wassersäule von 8 Zoll, und durch den 10000 Fufs langen Draht eines Inductoriums, ohne eine Abnahme der Wirkung wahrzunehmen. Ebenso schadet eine Nebenleitung wenig, wenn sie nicht zu stark ist. Man kann die Elektroden, an welchen die Röhre hängt, wenn man dieselben in Spitzen auslaufen läfst, bis auf eine Linie einander nähern (wo dann kleine

nigstens bei meiner Maschine, keine constante, sondern eine fortwährend schwankende. Ich bin geneigt dieſs dem Umstande zuzuschreiben, daſs die rotirende Scheibe dieser Maschine nicht ganz eben ist, sie also der ruhenden Scheibe an den Erregungsstellen bald mehr, bald weniger nahe kommt, wodurch der Strom nothwendig einer kleinen Schwankung unterliegen muſs.

Funken zwischen ihnen überspringen), ohne dafs darum das Bewegungsphänomen in der Röhre ausbleibt.

Selbst der Strom einer gewöhnlichen Elektrisirmaschine mit nur 12zölliger Scheibe setzte das Quecksilber eben so lebhaft in Bewegung als der der Holtz'schen Maschine; nur war die Bewegung nicht so continuirlich, sondern mehr ruckweise. Es war übrigens auch hier das mit dem Conductor, also dem positiven Pol der Maschine, verbundene Ende der Röhre, gegen welches der Quecksilberfaden seine Bewegung vollzog.

Bei der Holtz'schen Maschine habe ich das Phänomen auch unter Mitwirkung der Flasche hervorgebracht. Die Röhre hing dabei mit dem eifen Ende an der positiven Elektrode und mit dem anderen an einem isolirten Messingstativ, dem die negative Elektrode bis auf etwa einen halben Zoll genähert wurde. Es war interessant zu sehen, dafs schon einige Zeit bevor hier ein Funke der Flasche übersprang, also während die positive Elektricität zur Bildung dieses Funkens durch die Elektrode strömte, das Quecksilber in der Röhre seine Bewegung zum positiven Pol (oder vielmehr zum positiveren Theil der positiven Elektrode) begann, und beim Ueberspringen des Funkens selbst fast in Ruhe blieb.

Ein Inductionsstrom scheint ähnlich zu wirken wie der Maschinenstrom, aber trotz seiner quantitativen Gröfse jedenfalls ungleich schwächer als letzterer. Ich bin darüber zu keiner rechten Gewifsheit gelangt. In der Absicht den nachtheiligen Einflufs zu verhüten, welchen Platindrähte unter Mitwirkung des Inductionsstroms auf das Quecksilber ausüben, liefs ich später sechs luftleere Mercurial-Röhren, versehen mit Aluminiumdrähten, anfertigen. Sie alle gaben mit dem Maschinenstrom eine gute Wirkung, wiewohl keine so ausgezeichnete wie die S. 636 erwähnte Röhre: aber ein kräftiger Inductionsstrom hatte auf das Quecksilber in ihnen nur eine sehr zweifelhafte Wirkung, ungeachtet er sie mit einem bei hellem Tage sehr sichtbaren, weifsen geschichteten oder gekörnten Lichte erfüllte, von dem beim Durchgange

des Maschinen-Stroms nicht zum Vorschein kommt[1]). In der S. 337 erwähnten Röhre, die ich in einem anhaltenden Inductionsstrom nicht auszusetzen wagte, zuckte indefs das Quecksilber bei einzelnen Entladungen jedesmal nach der positiven Seite hin.

Offenbar kommt es bei diesem Phänomen weniger an auf Quantität der Elektricität, als auf das, was man Intensität oder Spannung nennt, und dadurch unterscheidet sich dasselbe wesentlich von ähnlichen Erscheinungen, welche durch starke galvanische Ströme in tropfbaren Flüssigkeiten hervorgebracht worden sind, namentlich von der Bewegung des Quecksilbers, über welche P. Erman bereits i. J. 1808 unserer Akademie eine Mittheilung gemacht hat[2]), und so

1) Drähte von Aluminium sind indefs zu diesen Röhren durchaus nicht empfehlenswerth. Nach wenigen Tagen verliert das Quecksilber in solchen Röhren seine Leichtflüssigkeit, wird zähe, Fäden ziehend, stellenweise am Glase haftend und dadurch unfähig das Bewegungsphänomen deutlich zu zeigen. Röhren mit Platindrähten sind dieser Verschlechterung nicht unterworfen, sobald man sie nur nicht einem Inductionsstrom aussetzt.

2) Diese Erscheinung, welche sich auch dadurch von der unserigen unterscheidet, dafs bei ihr die Bewegung des Quecksilbers in umgekehrter Richtung wie bei letzterer erfolgt, nämlich vom positiven zum negativen Pol, ist kürzlich von Hrn. Daniel (*Compt. rend.* 1867, *T. LXIV*, *p.* 599) als eine neue beschrieben worden, während Derselbe nur beanspruchen kann, sie zuerst durch den Strom des Inductoriums und der magnetelektrischen Maschine hervorgebracht zu haben, durch welchen ersteren sie, seiner Angabe nach, leichter als durch den galvanischen Strom zu erhalten ist. Ich habe einen Theil seiner Versuche wiederholt, und dabei gefunden, dafs mit dem Inductionsstrom die Bewegung des Quecksilbers unverändert gegen den negativen Pol hin geschieht, man mag blofses Brunnenwasser, oder ein schwach mit Säure oder mit Alkali versetztes Wasser als leitende Flüssigkeit anwenden. Dabei sah ich auch, dafs Theilchen, die sich von dem am vordern Ende der Quecksilbersäule gebildeten Oxyd losgerissen hatten, sich auf der Oberfläche des Quecksilbers in entgegengesetzter Richtung bewegten, scheinbar nach dem positiven Pol, in Wahrheit aber nach dem hinteren Ende der Säule, welches nothwendig negativ seyn mufs. Ich fand ferner durch einzelne Schliefsungen und Oeffnungen der Kette bestätigt, dafs der Oeffnungsstrom eine stärkere Wirkung ausübt als der Schliefsungsstrom, wodurch es sich erklärt, dafs bei Anwendung eines mechanischen Unterbrechers,

auch von denen, welche i. J. 1861 von Hrn. Prof. Quincke genauer studirt worden sind.

Ich halte es jedoch für wahrscheinlich, dafs das von mir beobachtete Phänomen in der Hauptsache einen gleichen Grund hat wie die von letzterem Physiker untersuchten, und nehme daher auch keinen Anstand, die von diesem aufgestellte Theorie wenigstens vorläufig zu adoptiren.

Dieser Theorie gemäfs erfolgt vor der Bewegung der eingeschlossenen Substanz eine Elektrisirung derselben durch den Contact mit ihrer Umgebung, und auf die so elektrisirte Substanz wirkt dann der Strom fortführend nach dem positiven oder negativen Pol, je nach dem die vorausgegangene Elektrisirung eine negative oder positive war.

Das Quecksilber wird nun durch Berührung mit Glas negativ und war es wirklich in der S. 337 erwähnten Röhre, welche eine so ausgezeichnete Wirkung gab. Seine Fortführung zum positiven Pol hätte darnach also nichts Räthselhaftes. Ist diese Ansicht richtig, so scheint auch die Folgerung zulässig, dafs die Fortführung des Quecksilbers bei diesem Procefs in jeder beliebigen Menge vor sich gehen könne.

Ich mufs jedoch bemerken, dafs in einigen der Phosphore das Quecksilber vor dem Durchgang des Stroms auch positiv reagirte, ohne dafs ich eine entsprechende Bewegung desselben nach dem negativen Pol hin hätte beobachten können. Vielleicht war es aber während des Stroms negativ.

Schliefslich will ich noch erwähnen, dafs der in Rede

auch ohne Einschaltung einer Luftstrecke, die Bewegung des Quecksilbers in angegebener Richtung erfolgt. Wendet man blofs den Oeffnungsstrom an, so sieht man bei jedem Impuls desselben eine Welle auf der Oberfläche des Quecksilbers vom positiven Pol nach dem negativen hin fortlaufen, was den Eindruck macht als würde die Säule von hinten geschoben, während bei dem Phänomen in der luftleeren Röhre das Quecksilber als von vorne gezogen erscheint. Durch den Strom der Elektrisirmaschine, der Holtz'schen wie der gemeinen, habe ich keine Bewegung des Quecksilbers in tropfbaren Flüssigkeiten hervorzubringen vermocht.

stehende Bewegungsprocefs auch von einer artigen Licht-Erscheinung begleitet wird, die indefs nur im Dunklen recht sichtbar ist.

Am negativen Ende der Röhre nämlich, so weit der Platindraht hineinreicht, erscheint am Glase ein schönes gelbes Fluorescenzlicht, und dasselbe sieht man auch am vorderen, dem positiven Pol zugewandten Ende der Quecksilbersäule, mit ihr durch die ganze Röhre wandernd, bis zum aufrecht gebogenen positiven Schenkel derselben, der, wenn er erreicht ist, ebenfalls lebhaft gelb erglänzt. Der übrige Theil der Röhre, mit Ausnahme des Quecksilbers ist mit schön violettem, aber ungeschichtetem Lichte erfüllt. Auffallend ist, dafs, sowie das Quecksilber den positiven Schenkel der Röhre erreicht hat, das gelbe Licht im negativen Schenkel bedeutend an Glanz verliert, dafs es ihn aber wieder gewinnt, sowie man die positive Elektrode ableitend berührt. Bis zu einem gewissen Grade nimmt es auch an Lebhaftigkeit zu, wenn man den Strom vor dem Eintritt in die Röhre eine kleine Luftstrecke durchwandern läfst. Nicht alle Röhren zeigen das gelbe Fluorescenzlicht in gleichem Grade, auch wenn sie aus derselben Glasmasse geblasen sind. [1])

1) Nach Angabe des Hrn. Morren (*Ann. de chim. et de phys. Sér. IV. T. IV, p.* 365) soll in allen deutschen Gläsern Uran enthalten seyn, und das gelbe Fluorescenzlicht durch solchen Urangehalt erzeugt werden. Die grofse Intensität dieses Lichts, welches ich unter sehr verschiedenen Umständen habe auftreten gesehen, machten mir diese Angabe verdächtig und ich bat daher den Hrn. Dr. Stahlschmidt, das Glas der zu den obigen Versuchen angewandten Röhren einer chemischen Analyse zu unterwerfen. Derselbe hat meine Bitte bereitwilligst erfüllt und mir mitgetheilt, dafs das untersuchte Glas, welches aus Thüringschen Hütten herstammt, auch nicht die leiseste Spur von Uran enthält, wohl aber, aufser etwas Eisen, eine nicht unbedeutende Menge Kupfer, ungeachtet es ganz farblos ist.

XII. *Ueber Winkelmessen, Nivelliren und Distanzmessen mit der Mikrometerschraube;*

von C. Bohn.

Eine Abhandlung von mir über ein Instrument zum Messen der horizontalen Entfernung und des Höhenunterschiedes [1] hat zwei Entgegnungen hervorgerufen, eine von Herrn v. Niessl [2] und eine von Herrn v. Kruspér [3].

Zu meinen Studien auf diesem Gebiete wurde ich veranlafst durch ein Instrument der Giefsener akademischen Sammlung, das nicht, wie die ächten Stampfer'schen aus der mechanischen Werkstätte des polytechnischen Institutes zu Wien hervorgegangen ist und einige Verschiedenheit gegen das von Stampfer beschriebene Instrument zeigt. So besitzt es keinen getheilten Horizontalkreis, die Horizontalstellung geschieht in etwas anderer Weise, die Libelle ist in anderer Weise angebracht usw. Diese Abänderungen sind unwesentlich, allein auch in einem *wesentlichen* Punkte unterscheidet sich das Giefsener Instrument von den Wienern. Bei ihm sitzt nämlich die Mutter der Mikrometerschraube unbeweglich fest am Stative und der Kopf der Schraubenspindel ruht in einer Art Gabel, so dafs das Fernrohr beim Kippen etwas gleiten kann, wie es erforderlich ist. Aus Stampfer's Beschreibung in seiner »Anleitung etc.« sind keine Details über die Construction der Schraube zu ersehen und Förster's Bauzeitung 5. Jahrg. 1840, auf welche hinsichtlich der Einzelheiten verwiesen wird, habe ich mir weder früher, noch jetzt, wo ich mich an die gröfste Bibliothek Deutschlands gewendet hatte, verschaffen können. Ich glaubte, *alle* Abweichungen des Giefsener Instrumentes seyen unwesentlich, irrte aber in dieser Annahme, wie ich aus den oben erwähnten gegnerischen Abhandlungen ersehe.

1) Pogg. Ann. Bd. CXXIX, S. 238.
2) Pogg. Ann. Bd. CXXX, S. 457.
3) Pogg. Ann. Bd. CXXX, S. 637.

Hr. v. Kruspér sagt ausdrücklich, dafs die Mutter der Schraube und der Kopf ihrer Spindel in Kugelgelenken drehbar seyen; Hr. v. Nieasl sagt, die Schraube hänge in einem Gelenke, *die Mutter aber ändere beim Gebrauche ihren Platz nicht.* Obgleich aus letzterer Beschreibung wohl nicht zu errathen ist, dafs die Mutter auch in einem Gelenke beweglich sey, so kann dieſs doch aus dem später folgenden erschlossen werden. Ein Instrument aber, dessen Schraube an Spindelkopf und Mutter drehbar ist, ist ganz anders, als das, welches ich als Ausgangspunkt für meine Betrachtungen genommen hatte. Sonach trifft der eine Theil der von mir gemachten Ausstellungen nicht die ächten Stampfer'schen Instrumente, sondern nur jene ungetreue Gieſsener Nachahmung, und in diesem Punkte sind also meine Gegner im Rechte wider mich. Stampfer'sche Instrumente aus der Wiener Werkstätte habe ich nur zweimal gesehen, ohne Zeit und Gelegenheit gehabt zu haben den ziemlich verborgenen Mechanismus der Schraube durch Abnahme der Hüllen kennen zu lernen.

Wenn ich also bereitwillig zugebe, dafs der in Rede stehende Theil meiner Ausstellung an dem Stampfer'schen Instrumente auf dieses selbst keine Anwendung findet, so mufs ich, freilich in anderer Weise, auch jetzt, nachdem mir die ächten Stampfer, wenigstens der Beschreibung nach, hinlänglich genau bekannt geworden, doch bei der Behauptung beharren, dafs die Theorie der Winkelmessung mit der Schraube an diesem Instrumente, nicht genau ist und dafs die von Stampfer an der Annäherungsformel $\varphi = an$ angebrachte Correctur $-bn^2$ eine *ziemlich willkürliche* ist, wie ich auf S. 241 meiner Abhandlung gesagt habe. (φ der Winkel, den die Absehlinie beschreibt, n die Anzahl der entsprechenden Schraubengänge, a und b Constante.) Dabei sehe ich zunächst noch ab von der Excentricität der Visirlinie.

Stampfer sagt S. 86 der »Anleitung«: »Streng genommen mifst die Schraube nicht den Winkel oder dessen Tangente, sondern die Differenzen der Sehnen der Winkel.«

Hr. v. Niessl verändert diesen Ausspruch, er sagt nämlich, dafs die Differenz der Schraubenablesungen *bei kleinen Winkeln* sich nicht viel von der Sehne unterscheide. Hingegen giebt Hr. v. Kruspér in einfacher Darstellung die genaue Abhängigkeit des Winkels von der Schraubenbewegung in der Gleichung:

$$\text{Cos}\,(\gamma - w) = \text{Cos}\,\gamma + \frac{ck}{ab} - \frac{k^2}{2ab},$$

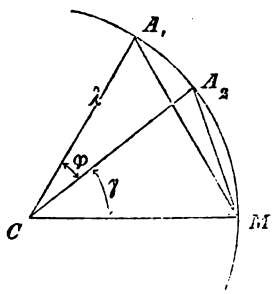
wo w der zu messende Winkel, k der Weg der Schraube ist, γ und c zwei veränderliche und a und b zwei constante Gröfsen sind. Es wird nun weiter ausgeführt, dafs man die Abhängigkeit des w von k durch eine Reihe von der Form

$$w = Ak + Bk^2 + Ck^3 + Dk^4 + \ldots.$$

darstellen *kann* und es werden einige der Glieder beibehalten, die andern vernachlässigt.

Da nun kein zwingender Grund vorhanden ist, den transcendenten Zusammenhang zwischen w und k durch einen algebraischen zu ersetzen und ebenso wenig ein solcher besteht diese oder jene Glieder der algebraischen Entwicklung beizubehalten, so ist auch keine Berechtigung vorhanden dagegen zu eifern, dafs ich die von Stampfer *gewählte* Formel als eine *ziemlich willkürlich* gewählte bezeichnete. Hr. v. Niessl hat eine lange Rechnung geführt, welche die genetische Entwicklung der Formel $\varphi = an - bn^2$ seyn soll. Es geht aber, wenigstens für mein Verständnifs, nicht deutlich hervor, welche Abweichung zwischen dem zu messenden Winkel und dem durch jene Formel gefundenen besteht und darauf kommt es doch wohl an. Es sey mir gestattet den Unterschied zu berechnen zwischen dem richtigen Winkel φ und jenem, der sich aus der Annahme ergiebt, bei den ächten Stampfer'schen Instrumenten sey der Weg der Schraube proportional der Sehne dieses Winkels. Es wird sich dann zeigen, dafs selbst bei kleinen Winkeln der Unterschied 20 bis 30mal so grofs ausfallen kann, als für den Gebrauch des Instrumentes gleichgültig wäre.

Sey, von der Excentricität absehend, C der Drehungspunkt der Absehlinie, CA_1 und CA_2 zwei Lagen derselben



und M der Mittelpunkt des Kugelgelenkes der Schraubenmutter, welcher, der bequemeren Rechnung wegen, auf den Kreisbogen $A_1 A_2$ verlegt wurde. Wenn der Winkel φ beschrieben wird, so macht die Schraube den Weg $A_1 M - A_2 M = 2\lambda (\mathrm{Sin}\frac{1}{2}(\varphi+\gamma) - \mathrm{Sin}\frac{1}{2}\gamma)$, hingegen ist die Sehne $A_1 A_2$ des Winkels φ gleich $2\lambda \,\mathrm{Sin}\frac{1}{2}\varphi$. Nimmt man also den Weg der Schraube proportional der Sehne des Winkels, so setzt man $\mathrm{Sin}\frac{1}{2}(\varphi+\gamma) - \mathrm{Sin}\frac{1}{2}\gamma$ an die Stelle von $\mathrm{Sin}\frac{1}{2}\varphi$. Nun kann man mit dem Stampfer'schen Instrumente Winkel von 10° messen [1]), es kann also $\varphi+\gamma$ jedenfalls den Werth 10° erreichen.

Ist nun $\varphi = 2^0$ und $\varphi+\gamma = 10^0$, so berechnet sich nach der v. Niessl'schen Theorie ein Winkel, der um 21″ zu klein ist. Der Fehler kann in einem andern Falle auf 36″ anwachsen.

Man kann aus Stampfer's Buch selbst und aus dessen eigenen Erfahrungen herauslesen, dafs die Differenzen der Ablesungen an der Schraube *nicht* proportional den Sehnen der beschriebenen Winkel sind. Auf S. 92 der »Anleitung« heifst es, die Erfahrung habe gelehrt, zwei Glieder der Reihe $an + bn^2 + cn^3 + \ldots$. seyen hinreichend, um alle durch das Instrument mefsbare Winkel bis auf eine Secunde darzustellen. *Auch sey b immer negativ.*

Nun ist aber die Sehne stets kleiner als der Winkel und ebenso die Differenz der Sehnen zweier Winkel kleiner als die Differenz der Winkel (falls diese von Null verschieden) und auch kleiner als die Sehne der Winkeldifferenz. Wenn also, wie behauptet wurde, die Schraube die Sehnen der Winkel mifst, so mufs das durch die Schraube gefundene Maafs kleiner seyn, als das Maafs der Winkel' d. h. die Angabe der Schraube mufs mit einer *positiven* Correctur versehen werden oder b mufs stets *positiv* seyn.

1) Pogg. Ann. Bd. CXXX, S. 643.

Und da die Erfahrung Stampfer's das Gegentheil lehrt, so ist die Behauptung, die Schraube messe die Sehnen der Winkel, widerlegt.

Eine zweite Ausstellung, welche ich an den üblichen Instrumenten gemacht habe, betrifft die Excentricität der Visirlinie und die daraus entspringende Complicirtheit der richtigen Formeln. Es ist mir zugestanden worden, daſs diese meine Ausstellung vollkommen berechtigt sey, mit dem Zusatze jedoch, daſs der Fehler, welcher entsteht, wenn man die Excentricität in der Theorie vernachlässigt, so klein sey, daſs er in der Praxis nie zur Geltung kommen könne. Ich will nicht dabei verweilen, daſs der Fehler, wie (diese Ann. Bd. CXXX, S. 461) berechnet wurde, $1\frac{1}{4}''$ betragen und auch auf einige Secunden ansteigen kann. Zu meiner Vertheidigung ist es vollkommen genügend, wenn die Beseitigung der Excentricität auch nur eine *rein* theoretische Forderung ist. Man darf, meines Erachtens, in der Ausführung von dem theoretisch Richtigsten abweichen, wenn die Abweichung keinen merklichen Einfluſs auf die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse hat, und wenn durch die Abweichung irgend welche Vortheile gewonnen werden, oder wenn der Ausführung der theoretischen Vorschrift unübersteigliche oder mindestens lästige Hindernisse entgegen stehen. Keiner dieser Gründe liegt hier vor. Zwar wird von einem der Kritiker meines Instrumentes getadelt, daſs man bei centrischer Lage der Visirlinie das Fernrohr nicht umlegen könne, die Rectification (das Parallelmachen der Libellenaxe und Absehlinie, oder bei meinem Instrumente die Aufsuchung des Nullpunkts der Theilung) demnach die Aufstellung in zwei Standpunkten erfordere. Allein einmal läſst sich die Berichtigung aus den zwei Standpunkten mit genügender Bequemlichkeit und mit sehr groſser Genauigkeit ausführen, zum andern kann man ebenso gut bei centrischer Lage der Absehlinie, als bei excentrischer, das Fernrohr zum Umlegen einrichten, wenn dieses irgendwie wünschenswerth erscheinen sollte. Endlich wird gesagt, die von mir bewerkstelligte Verlegung des Drehpunkts in die Absehlinie

sey zwar sehr einfach, aber nicht neu, indem Stampfer selbst diese schon vorgenommen habe. Es besteht aber ein nicht unwichtiger Unterschied zwischen der Art, wie ich die Excentricität der Absehlinie beseitigt habe und wie dieſs nach Fig. 9 der Stampfer'schen »Anleitung« geschehen ist. Dort ist der Hebelarm, an welchem die Schraube wirkt, etwa der halben Fernrohrlänge gleich und die Drehaxe geht nicht sicher und bleibend durch die Absehlinie. Denn wenn sie eben wirklich die Absehlinie schneidet, so wird sie dieſs nicht mehr thun, sobald durch Bewegung der vertikalen Correcturschrauben des Fadenkreuzes (und zum Gebrauche sind diese doch da) die Absehlinie in ihrer Lage geändert wird. Letzteres ist freilich wieder nur eine »theoretische« Ausstellung; mir scheint aber in einer wissenschaftlichen Untersuchung sey die Theorie die Hauptsache. Ich habe an meinem Instrumente die Drehaxe durch den optischen Mittelpunkt des Objectivs gehen lassen und dadurch den doppelten Vortheil erreicht, daſs die Axe stets durch die Absehlinie geht, wie auch das Fadenkreuz verschoben werde und daſs der Hebelarm, an welchem die Schraube wirkt, die möglichst groſse Länge hat, also die Empfindlichkeit des Instrumentes ihren höchsten Werth erreicht. Unter sonst gleichen Umständen wird bei meiner Einrichtung noch ein halb so groſser Winkel gemessen werden können, als bei der Stampfer'schen Einrichtung.

Herr v. Kruspér macht darauf aufmerksam, daſs die von mir gegebene Theorie meines Instrumentes nicht ganz genau sey, indem bei einer Verrückung der Schraube um ein Strecke a die Visirlinie in der Richtung der Vertikalen der Schraube nicht, wie ich angenommen, auch um eine Strecke a, sondern noch um

$$\varrho\left(\frac{\text{Sin. vers. } \psi}{\text{Cos. } \psi} - \frac{\text{Sin. vers. } \varphi}{\text{Cos. } \varphi}\right)$$

mehr gehoben werde, wenn ϱ den Halbmesser des Fernrohrs, ψ und φ die Neigungswinkel der Absehlinie gegen den Horizont bedeuten. Der hieraus entspringende Einfluſs war von mir, zur Zeit der Veröffentlichung meiner Abhandlung

noch übersehen. Jene Veröffentlichung geschah, — wie auch erwähnt — aus äufserer Veranlassung, noch ehe ich eine grofse Vertrautheit mit dem Instrumente haben konnte. Später, im Frühjahre 1866 machte ich neue praktische Studien, fand, dafs die Genauigkeit der Ergebnisse nicht der gehegten Erwartung entsprach und erkannte die Ursache in der eben erwähnten, von Hrn. v. Kruspér hervorgehobenen Fehlerquelle. Die bekannten Ereignisse des Sommers 1866 und der Umstand, dafs bald nachher das Instrument nicht mehr in meinen Händen blieb, liefsen die projektirte Abänderung zur Beseitigung der Fehlerquelle nicht zur Ausführung kommen. Diese Beseitigung kann auf verschiedene Art geschehen, — die von Hrn. v. Kruspér vorgeschlagene ist ganz zweckentsprechend. — Bei dieser Gelegenheit sey mir erlaubt daran zu erinnern, dafs das beschriebene individuelle Instrument ein Apparat zum Studium war und (wie gleich bemerkt wurde) verschiedene Aenderungen an demselben möglich und nützlich sind, welche ich vorzunehmen beabsichtigte, sobald sich Gelegenheit zur Herstellung eines neuen Instrumentes bieten würde.

Mein Instrument unterscheidet sich von dem (ächten) Stampfer'schen hauptsächlich dadurch, dafs die Mutter der Schraube festsitzt und die Spindel genau vertikal gestellt werden kann, ferner, dafs die Absehlinie stets um einen ihrer Punkte gedreht wird. In Folge hiervon gelangt man durch eine ganz strenge Theorie, ohne sich mit irgend welchen, sey es auch noch so statthaften Annäherungen an die Wahrheit begnügen zu müssen, zum Ergebnifs, der Höhenunterschied und die Entfernung seyen aus der Beobachtung in so einfacher Weise zu berechnen, dafs die Anlegung einer Tabelle zur Vermeidung oder Erleichterung dieser Rechnung durchaus überflüssig erscheint. Hingegen gelangt man durch eine angenäherte Theorie und mit Vernachlässigung der Excentricität der Visirlinie bei dem Stampfer'schen Instrumente zu sehr umständlichen Formeln mit 4 bis 5 Termen, welche den Gebrauch von 5 Tafeln wünschenswerth machen. Diese 5 Tafeln sind natürlich nur für je ein indi-

viduelles Instrument gültig und man mufs dieselben also entweder für jedes einzelne Instrument neu berechnen, oder die Instrumente müssen vollkommen genaue Copien von einander seyn.

Wenn die Vereinfachung der Theorie und die Erzielung der gröfsten Strenge in derselben, wenn die bis zum höchsten Grade getriebene Vereinfachung in der Ableitung der gesuchten Gröfsen aus der unmittelbaren Beobachtung eine Verbesserung ist, so ist mein Instrument eine Verbesserung des Stampfer'schen.

Aschaffenburg, den 23. Juni 1867.

XIII. *Optische Notizen; von H. W. Dove.*

(Aus d. Monatsb. d. Akad. Febr. 1867.)

I. Ueber die Vereinigung prismatischer Farben zu Weifs.

Bei der Unmöglichkeit, die homogenen Farben des Spectrums durch Pigmente wiederzugeben, zeigen die gewöhnlichen Farbenkreisel streng genommen nur, dafs bei einer bestimmten Wahl von Absorptionsfarben das Uebereinanderlegen derselben durch Drehung auf das Auge den Eindruck hervorbringt, welchen eine ruhende farblose Fläche auf dasselbe macht. v. Münchow versetzte daher, um die Wiederherstellung des Weifs aus Spectralfarben zu zeigen, ein Prisma in eine rasch schaukelnde Bewegung und fing das hin und her schwankende Spectrum auf einer weifsen Wand auf. Dasselbe Ergebnifs, nämlich eine weifse Mitte mit stehenbleibenden Farbenrändern erhält man nach Steinheil durch Drehung eines Prismas um seine Axe. Beide Versuchsarten lassen sich nur auf intensive Lichtquellen anwenden; aufserdem sind auch hier die Farben nicht absolut homogen, da durch Zerstreuung auf der rauhen auffangenden

Fläche die Fraunhofer'schen Linien verschwinden. Das folgende Verfahren läfst sich auf jede beliebige Lichtquelle anwenden, beseitigt aufserdem die Zerstreuung durch die rauhe Fläche. Der eigentliche Vorzug desselben ist aber der, dafs es zeigt, dafs das aus dem Uebereinanderlegen der prismatischen Farben entstehende Weifs genau dieselbe Intensität hat, als die unzerlegt erscheinende Mitte einer durch ein Prisma betrachteten grofsen weifsen Fläche.

Aus einer achtzölligen Kreisscheibe von dünner, weifser Pappe wurden 32 Sectoren ausgeschnitten, so dafs die stehengebliebenen Zwischenräume der Scheibe halb so breit waren als die ausgeschnittenen Sectoren. Diese Scheibe wurde auf ein Stativ befestigt, auf welchem sie durch Aufziehen einer Feder in rasche Drehung, und vermittelst einer Klemmschraube in Ruhe versetzt werden konnte. Blickt man durch die rotirende Scheibe nach einer weifsen Fläche (bei Tage am besten nach dem gleichförmig bezogenen Himmel, Abends nach einer Lampenglocke), so erscheint diese mit $\frac{2}{3}$ ihrer Helligkeit. Schaltet man aber zwischen das Auge und die ruhende Scheibe ein stark brechendes Prisma ein, so erscheinen die Sectoren in den lebhaftesten Spectralfarben. Die auf der Brechungskante des Prismas senkrecht stehende Spalte ist auf eine grofse Strecke ihrer Längenausdehnung hin weifs, die der Kante parallele hingegen der ganzen Länge nach farbig und zwar so, dafs die Homogeneität dieser Farben vom Scheitel des Sectors nach dem ihn begränzenden Bogen hin abnimmt. Die dazwischen liegenden Sectoren zeigen die allmähligen Uebergänge der Erscheinung der auf die Kante des Prismas senkrechten Spalte in die der ihr parallelen. Umfafst ein stehengebliebener Rand die Sectoren, so verschwinden bei der Drehung der Scheibe die Spectralfarben der Sectoren vollständig, und der ganze von dem bei der Drehung scheinbar stehenbleibenden Rande umschlossene Raum erscheint überall von gleicher Helligkeit und zwar von der, welche bei directer Beleuchtung der rotirenden Scheibe ohne Prisma sich zeigt.

Beleuchtet man die in einem vorher dunklen Zimmer

aufgestellte Scheibe von vorn mit einer hell leuchtenden Flamme, so übernehmen bei Betrachtung derselben durch das Prisma die stehengebliebenen Speichen der weifsen Scheibe die Stelle der ausgeschnittenen Sectoren bei durchgelassenem Lichte, während diesen auf einem dunkeln Hintergrund die Rolle der Speichen zufällt. Bei der Drehung erfolgt das Verschwinden der Farben in gleicher Weise. Beleuchtet man hingegen die rotirende Scheibe durch elektrische Funken einer sich entladenden Flasche, so erscheinen die prismatischen Farben auf der scheinbar ruhenden Scheibe in voller Schärfe. Farben, aber natürlich von geringerer Reinheit, treten auch hervor, wenn man nicht direct durch das Prisma nach der rotirenden Scheibe blickt, sondern zwischen dem Prisma und dem Auge eine mit gleichweit abstehenden Löchern versehene rotirende Scheibe einschaltet.

Dem bei weifser Beleuchtung erhaltnen Ergebnifs entsprechen vollkommen die bei farbiger Beleuchtung hervortretenden Erscheinungen, d. h. die durch das Prisma entstehenden Farben verschwinden bei der Drehung, so dafs dann die farbige Beleuchtung sich allein geltend macht.

Betrachtet man durch ein rechtwinkliges Spiegelprisma eine Sectorenscheibe, so, dafs die Hypotenusenfläche des Prismas senkrecht auf der Scheibe steht, und das von jener Fläche total reflectirte Licht durch zwei Brechungen an den Kathetenflächen ins Auge gelangt, so wird bei Drehung des Spiegelprismas um eine der Hypotenuse parallele Axe die Sectorenfläche sich mit doppelter Geschwindigkeit zu drehen scheinen. Dieselben Erscheinungen zeigen sich daher, wenn man, statt die Sectorenscheibe zu drehen, zwischen das Auge und das brechende Prisma ein rotirendes Spiegelprisma einschaltet.

Vertauscht man die Sectorenscheibe mit einer von gleichweit abstehenden runden Löchern (wie eine Opelt'sche Sirene), so erhält man bei der Rotation derselben Ringe, die an zwei einander diametral gegenüberstehenden Punkten die lebhaftesten prismatischen Farben zeigen, an den Enden

den darauf senkrechten Durchmessers hingegen weifs sind, wovon der Grund unmittelbar ersichtlich ist.

Vertauscht man das brechende Prisma mit einem Diffractionsgitter von Nobert, so erhält man complicirtere Erscheinungen, weil hier dem primären Spectrum sich die secundären hinzufügen.

Ein Gitter mit radialen, einen Kreisraum erfüllenden Strichen stand nicht zur Verfügung.

II. Ueber subjective Farben durch elektrische Beleuchtung.

Röthliche Trübungen der hochstehenden Sonne treten in der Regel nur hervor, wenn ein sogenannter trockner Nebel die Luft erfüllt, während der sich in der Höhe zu einer gleichförmigen Bedeckung niederschlagende Wasserdampf die durchscheinende Sonne blendend weifs erscheinen läfst. Es war mir daher auffallend, als ich bei einem heftigen im Walde der Wilhelmshöhe bei Kassel im September 1866 mich überfallenden Gewitter den Wald plötzlich durch einen Blitz roth durchleuchtet sah. Eine ähnliche Beobachtung hatte ich im August 1835 auf dem Iserkamm in Schlesien gemacht. Die zickzackförmigen Ferilli, welche in der Regel die heftigen Ausbrüche des Vesuvs begleiten, werden, selbst wenn sie äufserst dunkle Aschenwolken durchleuchten, nie als farbig beschrieben. Es blieb daher nur die Annahme übrig, dafs es auch röthliche Entladungen der Elektricität der Wolken gebe, oder dafs der Eindruck ein subjectiver sey, veranlafst durch das vorwaltende Grün der Umgebung des Waldes. Dafs plötzliche elektrische Entladungen wirklich subjective Farben hervorrufen können, zeigen die nachfolgenden Versuche.

Die in der vorhergehenden Notiz beschriebene Scheibe mit ausgeschnittenen Sectoren wurde in rasche Drehung versetzt und dabei von vorn durch eine Flamme beleuchtet, deren Strahlen durch eine tiefgelbe Scheibe hindurchgingen. Nachdem der Eindruck dieser gelben Beleuchtung der rotirenden Scheibe längere Zeit auf das Auge gewirkt hatte, wurde die Scheibe gleichzeitig durch den Funkenstrom einer

Holtz'schen Maschine beleuchtet. Die rotirende Scheibe schien nun still zu stehen, wegen der raschen Aufeinanderfolge der Funken aber in zitternder Bewegung. Neben den gelblich beleuchteten weifsen Speichen der Scheibe erschienen nun die dunkeln ausgeschnittenen Sectoren lebhaft blau.

XIV. *Ueber die elektrische Rotation.*

Nachträglich zu der Notiz im vorigen Heft S. 495 mag hier bemerkt seyn, dafs zur Anstellung des dort beschriebenen Versuchs nicht nothwendig zwei Holtz'sche Maschinen erforderlich sind. Statt der einen, der treibenden, kann man ganz füglich eine gewöhnliche Elektrisirmaschine anwenden, deren Conductor und Reibzeug man mit den Elektrodenkämmen der Holtz'schen Maschine verbindet, von welcher man, um den Versuch zu vereinfachen, aufser den Schnurläufen auch die ruhende Scheibe entfernt hat. Die Rotationsgeschwindigkeit, welche die drehbare Scheibe unter diesen Umständen annimmt, nachdem man ihr einen kleinen Impuls ertheilt hat, ist zwar nicht ganz so grofs wie im Fall sie durch den Strom einer Holtz'schen Maschine getrieben wird, aber doch immer ansehnlich genug. Sie hängt natürlich von der Kräftigkeit der Elektrisirmaschine ab.

Wie übrigens die Rotation zu Stande kommt, oder vielmehr unterhalten und gesteigert wird, ist leicht ersichtlich. Nach dem anfänglichen Impuls bekleidet sich die Scheibe mit den von den Kämmen ausströmenden Elektricitäten, auf der einen Hälfte mit der positiven, auf der andern mit der negativen; und so wie die von dem einen Kamm ausströmende Elektricität zu dem anderen gelangt, wird sie von diesem angezogen und nicht blofs sie allein, sondern auch die Scheibe, an welcher sie adhärirt. Es ist aber auch einzusehen, dafs die beiden Hälften der Scheibe nicht fort-

dauernd entgegengesetzt elektrisirt seyn könnten (wie sie es wirklich sind), wenn die von dem einen Kamme ausströmende Elektricitätsmenge vollständig zu dem andern gelangte, weil dann die Elektricität des letzteren gänzlich zur Neutralisation der Elektricität des ersteren verbraucht werden würde. Es mufs also entweder ein Theil der von der Scheibe aufgenommenen Elektricität verloren gehen oder die von jedem Kamme ausströmende Elektricität in der Weise zerfallen, dafs nur ein Theil an die von ihm fortgehende Hälfte der Scheibe übergeht, und der andere die entgegengesetzte Elektricität der an ihn herantretenden Hälfte neutralisirt. P.

XV. *Ueber den Magnetismus und Diamagnetismus der Gase; von Hrn. J. Chautard.*

(*Compt. rend. T. LXIV, p.* 1141.)

Alle Physiker wissen, mit welchem Erfolge die Frage über den Magnetismus und Diamagnetismus der Gase von Faraday, Plücker und E. Becquerel behandelt und beantwortet worden ist. Wenn ich mir erlaube, auf diesen gegenwärtig für die Wissenschaft vollkommen abgemachten Gegenstand zurückzukommen, so ist es, weil er noch nicht in den Unterricht eingeführt ist, und weil meines Wissens noch kein Versuch existirt, der diese schwierig darstellbaren Phänomene einem grofsen Auditorium anschaulich machen könnte.

Die Anwendung von Seifenblasen, erzeugt an dem Ende einer irdenen Pfeife, ist mir mit *Sauerstoff* sehr gut gelungen und hat mir erlaubt, damit eine kräftige Anziehung zu erhalten, die man durch successive Magnetisirungen und Demagnetisirungen des Elektromagnets augenblicklich in eine starke Oscillationsbewegung verwandeln kann. Ich bediene mich dazu eines grofsen Rühmkorff'schen Elektromagnets, der für die Faraday'schen Versuche eingerichtet ist und

durch eine Säule von 30 Bunsen'schen Elementen angeregt wird. Die Seifenlösung ist mit einer gewissen Menge Glycerin gemischt (in demselben Verhältnisse wie bei den Plateau'schen Versuchen). Die irdene Pfeife, befestigt mittelst einer Zange in einer zweckmäfsigen Höhe für die an ihrem vorderen Ende gebildete Blase, befindet sich oberhalb der Pole des Elektromagnets, in 2 bis 3 Mllm. Abstand. Das hintere Ende der Pfeife nimmt ein Kautschuckrohr auf, das zu einer mit Sauerstoff gefüllten Blase führt. Nach dieser Vorbereitung beleuchtet man die Blase mit dem Lichte einer Knallgas-Laterne; man hat somit ein magnetisches Gaspendel, welches in einem Hörsaal von 300 Personen eben so sichtbar ist wie ein kleines Pendel von einer Eisenkugel.

Ein anderer Versuch, der auch vollkommen gelingt, betrifft den Diamagnetismus der Magnesium-Dämpfe oder des weifsen Rauchs der aus der Verbrennung des Magnesiums entstehenden Talkerde. Läfst man das Metall etwas unterhalb der konischen Pole des Elektromagnets verbrennen, so sieht man, so wie man diesen anregt, die Rauchsäule sich seitwärts theilen und eine recht deutliche U-form annehmen. Es ist ein leicht anzustellender Versuch, der sich sehr zu Vorlesungen eignet.

XVI. *Ueber die Natur der Gase des Vulcans auf Santorin.*

Als Resultat einer im Frühling dieses Jahres vorgenommenen Untersuchung des neuerlich auf der Insel Santorin entstandenen Vulcans giebt Hr. Janssen in dem *Compt. rend. T. LXIV, p.* 1303 unter Anderen folgendes an;

»Die Flammen des Vulcans von Santorin enthalten Natrium, und dieses mufs sich darin in relativ grofser Menge befinden, denn ich konnte es bei jeder Gelegenheit nachweisen. Die Gesammtheit meiner Beobachtungen läfst mich

aufserdem *Wasserstoff* als Basis der brennbaren Gase erkennen, die aus den Oeffnungen des Kraters entweichen. Diese Thatsache scheint mir wichtig zu seyn; denn sie bestätigt und erweitert die von Hrn. Bunsen, Hrn. Ch. Saint Claire-Deville und den HH. Leblanc und Fouqué gefundenen Resultate über die Gegenwart dieses Gases unter den gasigen Auswürfen der vulcanischen Schlünde«.

»Meine Untersuchung ist damit noch nicht geschlossen. Ich bringe Zeichnungen von Spectren, die späterhin discoutirt werden müssen, allein mir schon jetzt die Gegenwart von Kupfer, Chlor und Kohle anzuzeigen scheinen. Gewisse Umstände der Spectral-Analyse werden mir, hoffe ich, sogar erlauben, genaue Angaben über die, anscheinend nicht hohe, Temperatur der Flammen zu liefern.«

Hr. J. hat auch die Flammen des Vulcans von Stromboli spectral-analytisch untersucht, und sie von sehr ähnlicher Beschaffenheit wie die des Vulcans von Santorin gefunden.

XVII. *Zur Geschichte der Fluorescenz.*

Bekanntlich wurde das interessante Phänomen der Fluorescenz i. J. 1852 durch G. Stokes in Cambridge genauer untersucht und eigentlich erst in die Wissenschaft eingeführt, obwohl bereits David Brewster unter der Bezeichnung der inneren Dispersion davon Kenntnifs genommen und John Herschel das Lichtbündel, von welchem er sah, dafs es auf eine schwache Lösung schwefelsauren Chinins auffallend dieselbe zwar beim Durchgang farblos, bei Zurückwerfung unter bestimmten Winkel aber blau erscheinen liefs — letzteres jedoch gewöhnlich nur innerhalb einer dünnen oberflächlichen Schicht — epipolisirt genannt hatte. Weniger bekannt, und doch vielleicht bemerkenswerth ist, dafs schon Goethe gelegentlich seiner physikalisch freilich wenig erquicklichen chromatischen Forschungen einen Fluores-

cenzversuch gemacht und in den »Nachträgen zur Farbenlehre« unter dem Titel: »10. Trübe Infusionen« folgendermafsen — allerdings rein äufserlich und als blofse Thatsache, aber ganz richtig — beschrieben hat: »Man nehme einen Streifen frischer Rinde von der Rofskastanie, man stecke denselben in ein Glas Wasser, und in der kürzesten Zeit werden wir das vollkommenste Himmelblau entstehen sehen, da, wo das von vorn erleuchtete Glas auf dunklen Grund gestellt ist, hingegen das schönste Gelb, wenn wir es gegen das Licht halten.« — Nebenbei bemerkt, finde ich, um in Vorträgen den mittelst einer Linse hervorgebrachten blauen Lichtkegel sehr schön zu zeigen, die Anwendung des gewöhnlichen Petroleums als höchst geeignet und bequem.

Bamberg, im September 1867.

Theodor Hoh.

XVIII. *Ueber die Identität des Körpers in der Atmosphäre, welcher Jodkalium zersetzt, mit dem Ozon; von Th. Andrews.*

Vor vielen Jahren wurde, hauptsächlich auf die Autorität von Schönbein, angenommen, dafs der Körper in der Atmosphäre, welcher Jodkaliumpapier färbt, identisch sey mit dem Ozon; allein es wurde späterhin bezweifelt, da andere möglicherweise in der Atmosphäre vorhandene Substanzen, wie Salpetersäure und Chlor, dieselbe Eigenschaft besitzen. Aus demselben Grunde ist die starke oxydirende Wirkung, welche das Ozon auf metallisches Quecksilber ausübt, kein untrügliches Reagens für dasselbe.

Ein besseres Reagens ist schon das Manganhyperoxyd, welches selbst in kleiner Menge das Ozon vollständig zersetzt.

Allein den unzweideutigsten Beweis von der Identität

des Körpers in der Atmosphäre mit dem Ozon liefert die Wirkung der Wärme. In einer früheren Abhandlung (*Phil. Trans. f.* 1856 *p.* 12) zeigte Hr. Andrews, dafs das Ozon, das elektrolytische wie das durch Wirkung eines elektrischen Büschels auf Sauerstoff erhaltene, bei einer Temperatur von 237° C. rasch zersetzt wird. Er construirte nun einen Apparat, in welchem ein Strom atmosphärischer Luft in einem Glasballon von 5 Liter Raumgehalt bis 260° C. erhitzt werden konnte. Mit diesem Ballon war verbunden ein U-förmiges Rohr von 1 Met. Länge, welches inwendig mit Wasser benetzt war und durch Eintauchen in kaltes Wasser kühl gehalten ward. Als er durch diesen Apparat atmosphärische Luft hindurchstreichen liefs, drei Liter pro Minute, wurde das Reagenspapier innerhalb 2 bis 3 Minuten deutlich gefärbt, sobald man den Ballon nicht erhitzt hatte. Sowie aber die Luft im Ballon auf die Temperatur 260° C. gebracht worden war, fand nicht die geringste Wirkung auf das Papier statt, wie lange der Strom auch unterhalten werden mochte. Aehnliche Versuche mit einer künstlich ozonisirten Atmosphäre gaben genau dieselben Resultate. Als andererseits eine mit kleinen Mengen von Chlor oder salpetrigsaurem Dampf vermischte Luft durch denselben Apparat geleitet wurde, färbte sich das Reagenspapier, der Ballon mochte erhitzt worden seyn oder nicht. Hiernach hält Hr. A. sich zu dem Schlufs berechtigt, dafs der das Jodkalium zersetzende Körper in der Atmosphäre identisch ist mit dem Ozon. (Aus den *Proceed. of the Roy. Soc. Vol. XVI, p.* 63).

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Tafel I.

Fig. 10.

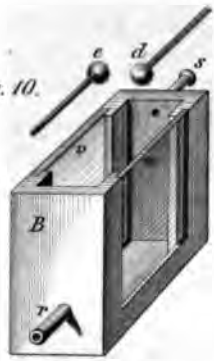


Fig. 3.

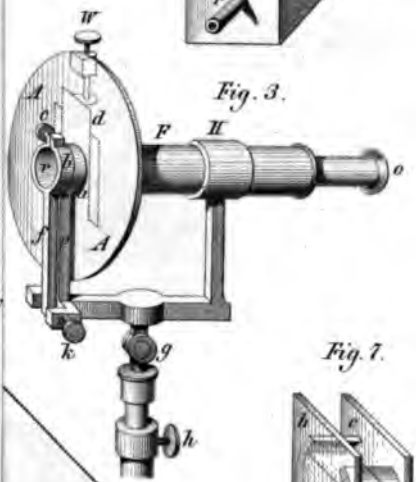


Fig. 7.

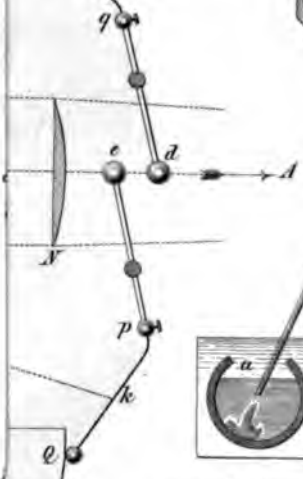
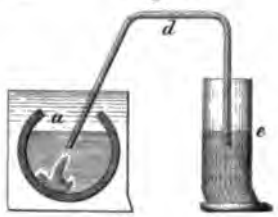
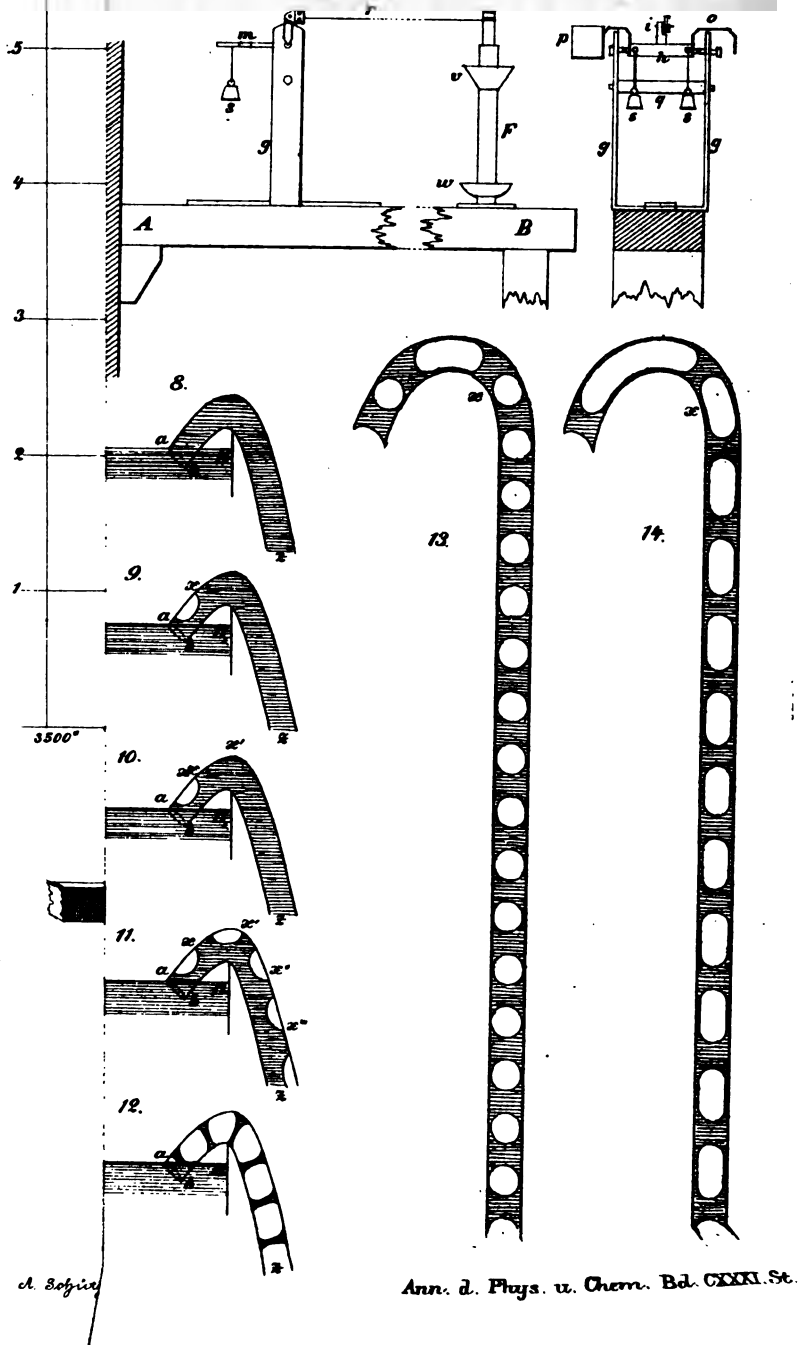
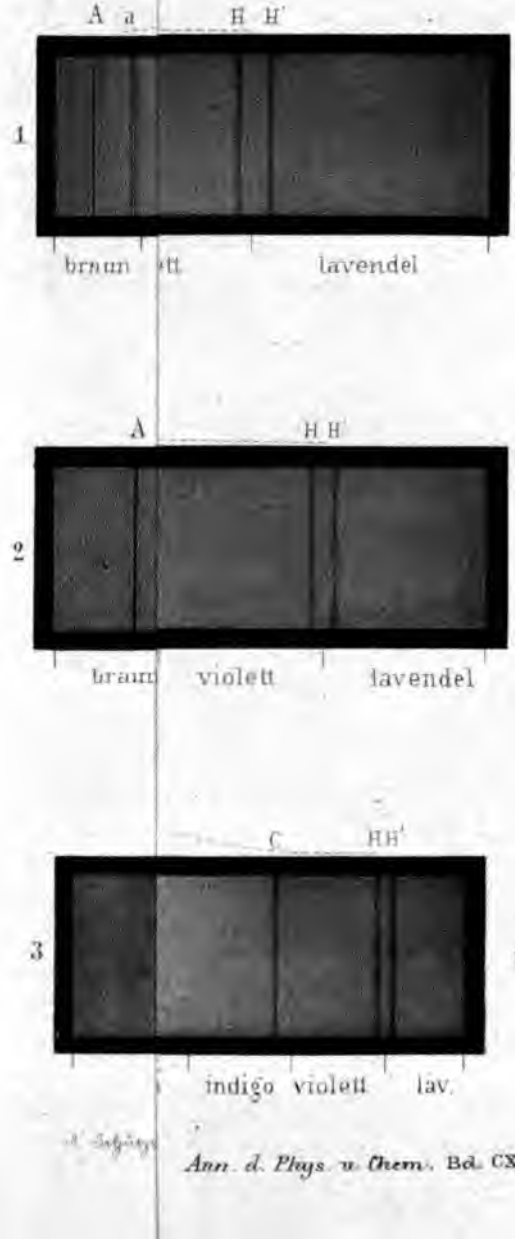


Fig. 8.




6.
7.
5
4
3
2
1
3500°
m
s
r
v
F
w
g
A
B
p
i
o
h
q
8.
9.
10.
11.
12.
13.
14.
a
x
x'
x''
x'''


A a
H H'
1
dispersiv
braun
violett
lavendel
A
H H'
2
ideal
braun
violett
lavendel
C
H H'
3
normal
indigo
violett
lav.

PHYSICS

530.5
A613
V.131
1867